ЖУРНАЛЪ

РУССКАГО

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАГО ОБЩЕСТВА

ТОМЪ XXXV.

ЖУРНАЛЪ
РУССКАГО
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАГО ОБЩЕСТВА

при Императорскомъ С.-Петербургскомъ Университетѣ.

Съ 1869 по 1900 годъ подъ редакціей Н. А. Меншуткина.

ТОМЪ XXXV.

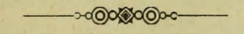
PART I

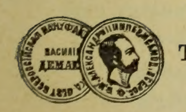
ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

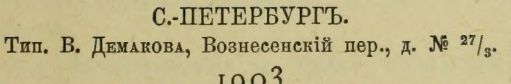
ИЗДАНЪ ПОДЪ РЕДАКЦІЕЮ

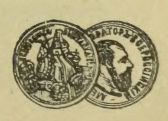
Ал. ФАВОРСКАГО.

Корректуру держалъ Б. Н. Меншуткинъ.






С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Тип. В. Демакова, Вознесенскій пер., д. № 27/3.
1903.



ОГЛАВЛЕНІЕ

ПЕРВАГО ОТДѢЛА XXXV ТОМА.

СТРАН.

СТРАН.

ЖУРНАЛЪ
РУССКАГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАГО ОБЩЕСТВА
при Императорскомъ С.-Петербургскомъ Университетѣ.

XXXV.

ОТЧЕТЪ О ДѢЯТЕЛЬНОСТИ
ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ
Русскаго Физико-Химическаго Общества въ 1902 году.

Согласно новому уставу, дѣлами Отдѣленія Химіи Русскаго Физико-Химическаго Общества въ истекшемъ году завѣдывалъ Совѣтъ, состоявшій изъ предсѣдателя Н. Н. Бекетова, и 9 членовъ Совѣта *а*) городскихъ: В. Н. Ипатьева, Д. П. Коновалова, Н. С. Курнакова, Н. А. Меншуткина, С. А. Пржибытека и В. Е. Тищенко и *b*) иногороднихъ: Е. Е. Вагнера, А. М. Зайцева и Вл. В. Марковникова, редактора А. Е. Фаворскаго и казначея А. А. Волкова. По выбору совѣта (§ 8 правилъ) Д. П. Коноваловъ и Н. А. Меншуткинъ состояли вицепредсѣдателями, а В. Е. Тищенко—дѣлопроизводителемъ. Согласно постановленію Совѣта отъ 19-го января 1902 года, въ засѣданія его приглашались члены Общаго Совѣта Ф. Ф. Бейльштейнъ и А. И. Горбовъ; помощникомъ редактора состоялъ Б. Н. Меншуткинъ, помощникомъ дѣлопроизводителя до апрѣля Е. В. Биронъ, съ апрѣля С. А. Толкачевъ и библіотекаремъ З. А. Погоржельскій.

Совѣтъ имѣлъ 10 засѣданій, изъ которыхъ первое было посвящено выбору должностныхъ лицъ Совѣта и 9 остальныхъ текущимъ дѣламъ. Совѣтъ собирался въ дни засѣданій Отдѣленія Химіи.

Сверхъ того было одно засѣданіе Общаго Совѣта.

Занятія Совѣта состояли въ слѣдующемъ:

1) Были назначены дни засѣданій.

2) Сдѣлано постановленіе о томъ, чтобы гг. иногородніе авторы докладовъ присылали доклады и краткія сообщенія для протоколовъ не позже, какъ за четыре дня до засѣданій, гг. же городскіе члены къ тому же сроку сообщали заглавія предполагаемыхъ докладовъ.

3) Постановлено разсылать городскимъ членамъ Отдѣленія печатныя повѣстки съ программою каждаго засѣданія.

4) Выработана форма повѣстокъ для разсылки членамъ Отдѣленія, не внесшимъ членскаго взноса.

5) Установлена такса на объявленія, помѣщаемыя въ журналѣ и прилагаемыя къ нему для разсылки.

6) Постановлено баллотировать новыхъ членовъ закрытой баллотировкой, при помощи избирательныхъ листковъ.

7) Установленъ порядокъ разсылки журнала въ обмѣнъ на изданія другихъ Обществъ.

8) Совѣтъ завѣдывалъ библіотекой Отдѣленія.

9) Отъ имени Отдѣленія, Совѣтъ находился въ сношеніяхъ съ другими учеными Обществами (Екатеринославское научное Общество, Общество Естествоиспытателей при Новороссійскомъ университетѣ, Императорское Общество любителей естествознанія, антропологіи и этнографіи и др.), учрежденіями (Амстердамская академія наукъ, Съѣздъ натуралистовъ сѣвера, конгрессъ по прикладной химіи, и др.) и редакціями другихъ журналовъ (Журналъ опытной агрономіи, Рецептъ, Словарь дѣятелей печатнаго дѣла, Argus de la Presse и др.).

Отдѣленіе Химіи привѣтствовало телеграммой Московское Политехническое Общество въ день его 25-лѣтняго юбилея.

Вмѣстѣ съ Отдѣленіемъ Физики Отдѣленіе Химіи принимало участіе въ чествованіи Юрьевскаго университета въ день его столѣтняго юбилея, причемъ почетный предсѣдатель Отдѣленія Д. И. Менделѣевъ, присутствовавшій на торжественномъ праздновании, привѣтствовалъ Юрьевскій университетъ отъ имени Русскаго Физико-Химическаго Общества.

10) По представленію редактора и дѣлопроизводителя, Совѣтъ разсматривалъ присланные въ Отдѣленіе доклады и статьи, которые по своему содержанію или объему казались неудобными для сообщенія и напечатанія въ журналѣ. Въ теченіе года было разсмотрѣно 13 подобныхъ статей.

Протоколы Совѣта разсылались иногороднимъ членамъ Совѣта и вносились въ особую книгу, которая во время засѣданій Отдѣленія находилась въ залѣ засѣданій для ознакомленія гг. членовъ съ ходомъ занятій Совѣта.

Научная дѣятельность Отдѣленія характеризуется слѣдующими данными: въ отчетномъ году было 10 засѣданій, изъ нихъ послѣднее общее съ Отдѣленіемъ Физики. Въ первыхъ 9 засѣданіяхъ было доложено 152 сообщенія.

Подъ редакціей дѣлопроизводителя В. Е. Тищенко изданъ XI томъ протоколовъ засѣданій Отдѣленія Химіи, объемомъ въ 144 страницы.

Къ 15 января 1902 года состояло 365 членовъ.

Въ теченіе 1902 года умерло 5, выбыло 4, вновь вступило 33.

Къ 15 января 1903 года состоитъ 389 членовъ Отдѣленія Химіи.

Изъ состава Совѣта выбыли по жребію Е. Е. Вагнеръ, Д. П. Коноваловъ и Н. А. Меншуткинъ.

Въ отчетномъ году движеніе суммъ было такое:

А. На приходѣ . . . . **4669 р. 72 к.**

которые распредѣляются такъ:

Членскіе взносы	1850 р. — к.
Подписка на журналъ . .	1355 » 95 »
Продажа журнала. . . .	314 » 25 »
» указателя къ 30 томамъ.	30 » — »
Проценты на капиталъ . .	213 » 75 »
Оттиски и объявленія . .	108 » 75 »
Субсидія изъ спец. суммъ университета.	797 » 02 »
Итого . . .	4669 р. 72 к.

В. Въ расходѣ . . . . **4314 р. 86 к.**

а именно:	Уплата долга отъ 1901 г. .	117 р. 41 к.
	Изданіе журнала	2520 » 18 »
	Почтовые расходы. . . .	508 » 45 »
	Расходы по засѣданіямъ. .	118 » 49 »
	Канцелярскіе и дѣлопроизв.	112 » 73 »
	Вознагражденіе казначея .	300 » — »
	Храненіе бумагъ	2 » — »
	Библіотека:	
	Жалованье библіотекарю 225 р. — к.	
	Переплетъ книгъ . . . 61 » 95 »	
	Журналы. . . . . . 180 » 63 »	
	Почтовые и мелкіе расх. 71 » 52 »	
	Мебель. . . . . 70 » — «	
	Жалованье служителю . 26 « — »	
		635 р. 10 к.
	Итого. . .	4314 р. 86 к.
	Остатокъ на 1903 годъ. . .	354 р. 86 к.
		4669 р. 72 к.

*

Безъ поддержки, оказанной Отдѣленію физико-математическимъ факультетомъ Имп. Спб. университета въ размѣрѣ 797 р. 02 к., отчетный 1902 годъ опять пришлось бы закончить съ дефицитомъ. Въ виду этого ревизіонная комиссія и въ этомъ году считаетъ долгомъ предложить Отдѣленію выразить благодарность факультету.

Капиталъ Отдѣленія Химіи состоитъ изъ одной $4^1/_2\%$ облигаціи Спб. Городского Кредитнаго Общества на сумму 5000 руб. номинальныхъ и остатка въ размѣрѣ 354 р. 86 к., изъ коихъ 343 р. 83 к. находится на текущемъ счету № 3563 въ Международномъ Банкѣ, а 11 р. 03 к. приняты наличными.

Вкладъ на вѣчное время д. с. с. Л. Н. Шишкова.

Приходъ.

Получено процентовъ	380 р. — к.

Расходъ.

Уплачено за печатаніе протоколовъ. . .	170 р. 32 к.
» » ихъ разсылку	83 » 42 »
» помощникамъ дѣлопроизводителя	90 » — »
Итого. . .	343 р. 74 к.

Въ отчетномъ году перерасхода по изданію протоколовъ не произошло лишь потому, что ко дню заключенія счетовъ не было уплачено полностью вознагражденіе помощнику дѣлопроизводителя (110 р.).

Вкладъ въ размѣрѣ 10000 руб. внесенъ въ Государственный Банкъ и удостовѣренъ роспискою Государственной комиссіи погашенія долговъ за № 01086. Остатокъ въ размѣрѣ 36 р. 26 к. находится на текущемъ счету № 3563 въ Международномъ Банкѣ.

По капиталамъ премій въ отчетномъ году было слѣдующее движеніе суммъ:

1) Капиталъ малой преміи имени А. М. Бутлерова.

Приходъ.

Остатокъ отъ 1901 года	80 р. 67 к.
Получено процентовъ	155 » 80 »
Итого. . .	236 р. 47 к.

Расходъ.

Выдана премія	150 р. — к.
Уплачено за храненіе бумагъ.	1 » 88 »
Остатокъ на 1903 годъ	84 » 59 »
Итого. . .	236 р. 47 к.

Въ отчетномъ году премія была присуждена и выдана Н. М. фонъ-Витторфу.

Капиталъ малой преміи имени А. М. Бутлерова состоитъ изъ 9 свидѣтельствъ 4% Государственной ренты на сумму 4100 руб. номинальныхъ и остатка въ 84 р. 59 к., находящагося на текущемъ счету № 3563 въ Международномъ Банкѣ.

2) Капиталъ большой преміи имени А. М. Бутлерова.

Приходъ.

Остатокъ отъ 1901 года	7 р.	36 к.
Получено процентовъ	331 »	$31^1/_4$ »
Итого. . .	338 р.	$67^1/_4$ к.

Расходъ.

Куплено бумагъ на 300 р. номин. . .	285 р.	59 к.
Уплачено за храненіе бумагъ	5 »	44 »
Остатокъ на 1903 годъ	47 »	$64^1/_4$ »
Итого. . .	338 р.	$67^1/_4$ к.

Капиталъ большой преміи имени А. М. Бутлерова состоитъ изъ тридцати восьми $4^1/_2$% облигацій Спб. Городского Кредитнаго Общества на сумму 8000 руб. номинальныхъ и остатка въ 47 р. $64^1/_4$ к., находящагося на текущемъ счету № 3563 въ Международномъ Банкѣ.

3) Капиталъ преміи имени Д. И. Менделѣева.

Приходъ.

Остатокъ отъ 1901 года	83 р.	$84^3/_4$ к.
Получено процентовъ.	489 »	$48^3/_4$ »
Итого. . .	573 р.	$33^1/_2$ к.

Расходъ.

Куплено бумагъ на 500 р. номин. . .	475 р.	99 к.
Уплачено за храненіе бумагъ	5 »	48 »
Остатокъ на 1903 годъ	91 »	$86^1/_2$ »
Итого. . .	573 р.	$33^1/_2$ к.

Капиталъ преміи имени Д. И. Менделѣева состоитъ изъ сорока девяти $4^1/_2$% облигацій Спб. Городского Кредитнаго Общества на сумму 11.800 руб. номинальныхъ и остатка въ 91 р. $86^1/_2$ к., находящагося на текущемъ счету № 3563 въ Международномъ Банкѣ.

4) Капиталъ преміи имени Зинина и Воскресенскаго.

Приходъ.

Остатокъ отъ 1901 года	56 р. $29^1/_4$ к.
Получено процентовъ	316 » 35 »
Итого	372 р. $64^1/_4$ к.

Расходъ.

Куплено бумагъ на 300 р. номин.	287 р. 15 к.
Уплачено за храненіе бумагъ	3 » 52 »
Остатокъ на 1903 годъ	82 » $97^1/_4$ к.
Итого	372 р. $64^1/_4$ к.

Капиталъ преміи имени Зинина и Воскресенскаго состоитъ изъ двадцати четырехъ $4^1/_2$% облигацій Спб. Городского Кредитнаго Общества на сумму 7600 р. номинальныхъ и остатка въ 82 р. $97^1/_4$ к., находящагося на текущемъ счету № 3563 въ Международномъ Банкѣ.

При ревизіи счеты, оправдательные документы и вся денежная отчетность найдена въ полномъ порядкѣ.

Въ виду перехода казначея А. А. Волкова на службу въ Спб. Политехническій Институтъ и необходимости, поэтому, замѣщенія его другимъ лицомъ изъ университетскаго состава, ревизіонною коммиссіею были приняты отъ него имущество отдѣленія и денежныя бумаги, опись коихъ при этомъ прилагается, для передачи новому казначею.

Всего принято:

1) 1 билетъ Государственной Комиссіи погашенія долговъ . . . . на 10000 р. — к.

2) 9 свидѣтельствъ 4% Государственной ренты. » 4100 » — »

3) Сто тринадцать $4^1/_2$% облигацій Спб. Городского Кредитнаго Общества . . . . . » 32400 » — »

Примѣчаніе. На всѣхъ перечисленныхъ бумагахъ очередные купоны оказались на лицо, а именно:

a) май 1903 г. на билетѣ въ 10000 р.

b) мартъ 1903 г. на прочихъ бумагахъ.

4) Разсчетная книжка за № 3563 Спб. Международнаго Коммерческаго Банка на сумму шестьсотъ восемьдесятъ семь руб. 16 к. » 687 » 16 »

5) Наличными. . . . . » 11 » 03 »

А всего . . . 47198 р. 19 к.

Сдалъ сполна означенную въ описи кассу—*сорокъ семь тысячъ сто девяносто восемь* (47.198) р. 19 к.

Казначей *Ал. Волковъ.*

Приняли: *П. Мальчевскій*, *В. Тизенгольтъ*, *С. Колотовъ.*

Получилъ сполна отъ ревизіонной комиссіи означенную въ описи кассу—сорокъ семь тысячъ сто девяносто восемь (47198) руб. 19 к.

Казначей *Е. Биронъ.*

Въ отчетномъ году былъ изданъ тридцать четвертый томъ Журнала Русскаго Физико-Химическаго Общества подъ редакціей проф. А. Е. Фаворскаго. Въ химической части его напечатано 98 научныхъ изслѣдованій; вмѣстѣ съ протоколами засѣданій Отдѣленія Химіи статьи эти занимаютъ 979 страницъ. Во второмъ отдѣлѣ помѣщены: протоколы засѣданій секціи химіи бывшаго въ С.-Петербургѣ съ 20 по 30 декабря 1901 года XI Съѣзда Русскихъ Естествоиспытателей и Врачей и протоколы тѣхъ общихъ собраній, въ которыхъ принимала участіе секція химіи Съѣзда, рѣчь М. В. Ненцкаго о задачахъ химической біологіи, статья Р. Книтша о сѣрной кислотѣ и производству ея по контактному способу, обзоры по неорганической химіи и химіи взрывчатыхъ веществъ, а также своды работъ по вопросу о трифенилметилѣ и о новой теоріи двойныхъ связей Тиле. Вмѣстѣ съ протоколами засѣданій Отдѣленія Химіи Московскаго Императорскаго Общества Любителей Естествознанія, Антрологіи и Этнографіи; объемъ этого отдѣла 196 стр. Въ составленіи обзоровъ и переводахъ принимали участіе: г-жа М. Корсакова и гг. Н. А. Голубицкій, И. Залескій, В. В. Куриловъ, И. Левинъ, Д. Н. Монастырскій и С. Салазкинъ. Редакція Журнала отъ своего имени и отъ имени Отдѣленія приноситъ упомянутымъ лицамъ свою искреннюю благодарность и проситъ ихъ и въ будушемъ не отказать въ своемъ содѣйствіи. Корректуру химической части Журнала держалъ Б. Н. Меншуткинъ. Постороннихъ подписчиковъ на Журналъ въ 1902 году было 175. Всего разошлось 650 экземпляровъ Журнала.

Библіотекаремъ состоялъ З. А. Погоржельскій. Періодическихъ изданій библіотека получала: русскихъ 47, иностранныхъ 70. Кромѣ того въ истекшемъ году въ библіотеку поступило: книгъ 96, диссертацій 8, брошюръ 24 и отдѣльныхъ оттисковъ 32. Въ отчетномъ году удалось пополнить слѣдующія періодическія изданія:

1. Записки Ново-Александрійскаго Института Сельскаго Хозяйства и Лѣсоводства: 1. 2. 3. 4, 5.—7. 8.

2. Записки Новороссійскаго Общества Естествоиспытателей: 20. 22.

3. Journal für praktische Chemie: 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. [2].

Въ 1902 году выписывались въ библіотеку Отдѣленія слѣдующіе журналы:

1) Annales de Chimie et de Physique.
2) Chemiker-Zeitung.
3) Comptes Rendus.
4) Journal für praktische Chemie.
5) Liebig's Annalen der Chemie.
6) Zeitshrift für anorganische Chemie.
7) Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht.

Періодическія изданія, получавшіяся библіотекой Отдѣленія въ 1902 году.

А. Русскія:

1) Архивъ Біологическихъ Наукъ.
2) Bulletin de la Société Imperiale des Naturalistes de Moscou.
3) Вѣстникъ жировыхъ веществъ.
4) Горный журналъ.
5) Дневникъ Общества Врачей при Имп. Казанскомъ Университетѣ.
6) Журналъ Русскаго Физико-Химическаго Общества.
7) Журналъ опытной агрономіи.
8) Записки Императорской Академіи Наукъ.
9) Записки Западно-Сибирскаго Отдѣла Имп. Русскаго Географическаго Общества.
10) Записки Имп. Русскаго Минералогическаго Общества.
11) Записки Кіевскаго Общества Естествоиспытателей.
12) Записки Кіевскаго Отдѣла Имп. Русскаго Техническаго Общ.
13) Записки Московскаго Отдѣла Имп. Русскаго Техническаго Общества.
14) Записки Одесскаго Отдѣла Импер. Русскаго Техническаго Общества.
15) Записки Новороссійскаго Общества Естествоиспытателей.
16) Записки Ново-Александрійскаго Института Сельскаго Хозяйства и Лѣсоводства.
17) Записки Уральскаго Общества Любителей Естествознанія.

18) Записки Императорскаго Русскаго Техническаго Общества.
19) Извѣстія Императорской Академіи Наукъ.
20) Извѣстія Московскаго Сельскохозяйственнаго Института.
21) Извѣстія по литературѣ, наукамъ и библіографіи.
22) Извѣстія Геологическаго Комитета.
23) Извѣстія Импер. Русскаго Географическаго Общества.
24) Извѣстія С.-Петербургской Біологической Лабораторіи.
25) Извѣстія С.-Петербургскаго Технологическаго Института.
26) Кавказское сельское хозяйство.
27) Казанскій Медицинскій журналъ.
28) Кіевскія Университетскія Извѣстія.
29) Книжныя Извѣстія.
30) Матеріалы для геологіи Россіи.
31) Медицинскій сборникъ И. Кавказ. Медицинскаго Общества.
32) Протоколы засѣданій Императорскаго С.-Петербургскаго Общества Естествоиспытателей.
33) Протоколы засѣданій Общества Естествоиспытателей при Имп. Казанскомъ Университетѣ.
34) Протоколы засѣданій Импер. Кавказскаго Медиц. Общ.
35) Протоколы засѣданій Варшавскаго Общества Естествоиспытателей.
36) Протоколы засѣданій Русскаго Физико-Химическаго Общ. Отдѣленія химіи.
37) Русская Геологическая библіотека.
38) Труды Геологической части кабинета Е. И. В.
39) Труды Императорскаго Вольнаго Экономическаго Общества.
40) Труды Императорскаго С.-Петербургскаго Общества Естествоиспытателей.
41) Труды Общества Естествоиспытателей при Имп. Казанскомъ Университетѣ.
42) Труды Геологическаго Комитета.
43) Труды Техническаго Комитета.
44) Ученыя Записки Императорскаго Казанскаго Университета.
45) Фармацевтическій журналъ.
46) Фармацевтъ.
47) Химикъ.

Б. Иностранныя:

1) American Chemical Journal.
2) American Journal of Science.

3) Analyst.
4) Anales de la Sociedad Cientifica Argentina.
5) Annales de Chimie et de Physique.
6) Annales de la Faculté des Sciences de Marseille.
7) Annales de la Société scientifique de Bruxelles.
8) Annales Scientifiques de l'Université de Jassy.
9) Annalen des K. K. Naturhistorischen Hofmuseums.
10) Annales et Revue de chimie analytique.
11) Annals of the New-York Academy of Sciences.
12) Annual Report of the United States Geological Survey.
13) Annuaire de l'Académie Royale de Belgique.
14) Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles.
15) Atti della Reale Accademia dei Lincei.
16) Atti del Reale Istituto d'Incoraggiamento di Napoli.
17) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
18) Bulletin of the Philosophical Society of Washington.
19) Bulletin de l'Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique.
20) Bulletin de l'Académie Royale des Sciences et des Lettres de Danemark.
21) Bulletin de la Societé chimique de Paris.
22) Bulletin des Sciences Pharmacologiques.
23) Bulletin of the U. S. Geological Survey.
24) Bulletinul Societatii de Sciinte Fizice.
25) Chemical News.
26) Chemiker-Zeitung.
27) Chemisches Centralblatt.
28) Comptes Rendus.
29) Gazzetta Chimica Italiana.
30) Годишникъ на Българското природоиспитательно Дружество.
31) Journal of the American Chemical Society.
32) Journal für praktische Chemie.
33) Journal of the London Chemical Society.
34) Journal of physical Chemistry.
35) Journal of the Franklin Institute.
36) Journal of the Society of Chemical Industry.
37) Journal of the Tokyo Chemical Society.
38) Ljetopis Jugoslavenske Academije zn. i umj.
39) J. Liebig's Annalen der Chemie.
40) Listy Chemicke.

41) Memoires of the New-York Academy of Sciences.
42) Mittheilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Bern.
43) Monatshefte für Chemie.
44) Moniteur Scientifique du Dr. Quesneville.
45) Monographs of the United States Geological Survey.
46) Nature.
47) Періодическо Списание.
48) Proceedings of the American Philosophical Society.
49) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences.
50) Proceedings of the Chemical Society of London.
51) Proceedings and Transactions of the Nova Scotian Institute of Natural Science.
52) Proceedings of the Canadian Institute.
53) Proceedings of the Californian Academy of Sciences.
54) Proceedings of the Section of Sciences in Amsterdam.
55) Rad jugoslavenske Academije.
56) Recueil des Travaux de Chimie de Pays-Bas et de Belgique.
57) Répertoire et Archives de pharmacie.
58) Revue des Questions Scientifiques.
59) Revue génerale de chimie pure et appliquée.
60) Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Societät in Erlangen.
61) Technology Quarterly.
62) The Petroleum Industrial and Technological Review.
63) Transactions of the Canadian Institute.
64) Verhandlingen der Koninklijke Academie van Wetenschappen te Amsterdam.
65) Verslag van de Gewone Vergaderingen.
66) Zeitschrift für angewandte Chemie.
67) Zeitschrift für anorganische Chemie.
68) Zeitschrit für den physikalischen und chemischen Unterricht.
69) Zeitschrit für Electrochemie.
70) Zeitschrift für physikalische Chemie.

Отчетъ о дѣятельности Физическаго Отдѣленія Русскаго Физико-Химическаго Общества за 1902 г.

Въ началѣ отчетнаго 31-го года существованія Отдѣленія Физики дѣлами Отдѣленія завѣдывали: предсѣдатель Отдѣленія Ѳ. Ѳ. Петрушевскій, дѣлопроизводитель А. Л. Гершунъ, казначей В. В. Лермантовъ, редакторъ физическаго отдѣла Журнала Общества И. И. Боргманъ, его помощникъ Е. А. Роговскій, библіотекарь С. И. Покровскій, его помощникъ А. А. Добіашъ. Въ отсутствіи А. Л. Гершуна его обязанности исполнялъ Ѳ. Н. Индриксонъ. Къ январю отчетнаго года особая комиссія подъ предсѣдательствомъ Ѳ. Ѳ. Петрушевскаго выработала проектъ правилъ Отдѣленія согласно новому уставу Общества.

§§ 6, 7 и 18 этихъ правилъ, касающіеся выбора должностныхъ лицъ, были утверждены въ засѣданіи 22 января. 26 февраля были произведены выборы согласно новымъ правиламъ. Избранными оказались: предсѣдатель Н. А. Гезехусъ, товарищъ его Н. Г. Егоровъ, дѣлопроизводитель В. К. Лебединскій, товарищъ его В. Ф. Миткевичъ, казначей В. В. Лермантовъ, редакторъ физическаго отдѣла Журнала Общества Н. А. Булгаковъ, библіотекарь С. И. Покровскій, члены Совѣта Отдѣленія: городскіе — А. С. Поповъ, Г. А. Любославскій, иногородніе — Н. А. Умовъ и Ф. Н. Шведовъ. Остальные §§ правилъ Отдѣленія были утверждены 30 апрѣля и тогда же были избраны члены Совѣта Общества С. Я. Терешинъ и М. А. Рыкачевъ.

Совѣтъ Отдѣленія собирался въ теченіе года 10 разъ. На этихъ собраніяхъ были утверждены помощникомъ редактора Е. А. Роговскій, помощникомъ библіотекаря А. А. Добіашъ и разсматривались различные вопросы, касающіеся дѣятельности Отдѣленія.

Въ засѣданіи Отдѣленія 12 марта, по предложенію совѣта, основанному на желаніи, выраженномъ 76 членами, Ѳ. Ѳ. Петрушевскій былъ единогласно избранъ почетнымъ предсѣдателемъ Отдѣленія и и Совѣта Отдѣленія.

Въ засѣданіи 10 сентября Отдѣленіе единогласно одобрило благодарственное письмо отъ имени Совѣта И. И. Боргману, 27 лѣтъ несшему обязанности редактора физическаго отдѣла Журнала Общества.

Отдѣленіе въ истекшемъ году имѣло 12 засѣданій, на которыхъ было сдѣлано 36 научныхъ сообщеній и рядъ демонстрацій новыхъ приборовъ и опытовъ.

По предложенію И. И. Боргмана (22 января), въ программу засѣданій отдѣленія введены научные рефераты. Первый рефератъ былъ сдѣланъ О. Д. Хвольсономъ — «Объ аномальной дисперсіи».

Въ отчетномъ году Отдѣленіе понесло утраты въ лицѣ почившихъ членовъ: К. П. Яновскаго, К. А. Чеховича, П. М. Новикова и Д. А. Лачинова.

Избраны были въ члены Р. Ф.-Х. Общества по Отдѣленію физики: Андрей Ивановичъ Мазюкевичъ, Александръ Александровичъ Борисовъ, Николай Васильевичъ Каратѣевъ, Павелъ Платоновичъ Кусковъ, Евгеній Львовичъ Коринеской, Александръ Андреевичъ Брандтъ, Валеріанъ Валеріановичъ Шипчинскій, Александръ Александровичъ Червенъ-Водали, Александръ Константиновичъ Погорѣлко, Константинъ Константиновичъ Латынинъ, Владиміръ Михайловичъ Филипповъ, Анатолій Аполлоновичъ Бейеръ, Ѳаддей Яковлевичъ Юхницкій, Александръ Николаевичъ Бажинъ.

Такимъ образомъ къ концу 1902 года Отдѣленіе состояло изъ двухъ почетныхъ членовъ, шестнадцати пожизненныхъ, семидесяти восьми городскихъ и тридцати пяти иногороднихъ.

Въ физическомъ отдѣлѣ Журнала Р. Ф.-Х. Общества за 1902 г. было помѣщено 29 оригинальныхъ статей и 69 рефератовъ.

Среди оригинальныхъ статей было 5 обзоровъ, читанныхъ на засѣданіяхъ секціи физики XI Съѣзда естествоиспытателей и врачей; 2 обзора отложены на слѣдующій годъ. Обзоры эти будутъ выпущены особой книгой.

Кромѣ рефератовъ въ Журналѣ помѣщены протоколы засѣданій секціи физики XI Съѣзда и протоколы французскаго Физическаго Общества.

Составленіемъ рефератовъ занимались: А. П. Аѳанасьевъ, К. К. Баумгартъ, А. Н. Георгіевскій, Д. Крыжановскій, Е. Б. Лопухинъ, Б. Л. Розингъ, Д. С. Рождественскій, С. А. Совѣтовъ и В. В. Шипчинскій.

За истекшій 1902 годъ въ библіотеку Отдѣленія поступило книгъ и брошюръ русскихъ и иностранныхъ 69 названій. Изъ періодическихъ изданій библіотека получала слѣдующія:

А. Русскія:

1) Вѣстникъ опытной физики и элементарной математики.
2) Журналъ Русскаго Физико-Химическаго Общества.
3) Записки Военно-Топографическаго Отдѣла Главнаго Штаба.
4) Записки по гидрографіи.
5) Записки Кіевскаго Отдѣленія И. Р. Техническаго Общества.

6) Извѣстія Физико-Математическаго Общества при Казанскомъ Университетѣ.

7) Лоцманскія замѣтки.

8) Почтово-телеграфный журналъ.

9) Сборникъ Института Инженеровъ Путей Сообщенія.

10) Сообщенія Харьковскаго математическаго Общества.

11) Труды Общества Естествоиспытателей при Казанскомъ Университетѣ.

12) Физическое Обозрѣніе.

13) Электричество.

Б. Иностранныя:

1) Annales de la Faculté des Sciences de Marseille.

2) Annales de Chimie et de Physique.

3) Archives des Sciences.

4) Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino.

5) Bulletin de l'Academie de Cracovie.

6) Comptes Rendus.

7) Deutsche Mechaniker-Zeitung.

8) Electrotechnische Zeitschrift.

9) Il Nuovo Cimento.

10) Journal de Physique.

11) L'éclairage électrique.

12) Memorie della Societa degli Spettroscopisti Italiani.

13) Meteorologische Zeitschrift.

14) Nature.

15) Proceedings of the Royal Society.

16) Proceedings of the Royal Society of Edinburgh.

17) Proceedings of the Physical Society of London.

18) Revue Scientifique.

19) Science Abstracts.

20) Scientific American.

21) Scientific American-Supplement.

22) Séances de la Societé Française de Physique.

23) Sitzungsberichte der Akademie zu München.

24) Sitzungsberichte der Wiener Akademie.

25) The Journal of the College of Science. Imperial University of Tokyo, Japan.

26) Transactions of the Royal Society of Edinburgh.

27) Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures.

28) Zeitschrift für Instrumentenkunde.

Изъ этихъ журналовъ слѣдующіе выписываются:

1) Annales de Chimie et de Physique.
2) Archives des Sciences.
3) Comptes Rendus.
4) Deutsche Mechaniker-Zeitung.
5) Electrotechnische Zeitschrift.
6) Journal de Physique.
7) L'éclairage électrique.
8) Meteorologische Zeitschrift.
9) Nature.
10) Proceedings of the Royal Society.
11) Scientific American.
12) Scientific American-Supplement.
13) Sitzungsberichte der Wiener Akademie.
14) Zeitschrift für Instrumentenkunde.

Остальные журналы получаются въ обмѣнъ.

Дѣлопроизводитель *В. Лебединскій.*

Отчетъ Ревизіонной Комиссіи за 1902 годъ.

27 октября 1902 года ревизіонная комиссія произвела ревизію:

1) состоянія кассы Отдѣленія, при чемъ оказалось, что въ теченіе 1902 года, по день ревизіи, поступило въ приходъ . . . . 2305 р. 14 к.

Израсходовано по 27 октября . . . . . . 1772 р. 14 к.

Состоитъ на текущемъ счету въ Государственномъ Банкѣ . . . . 391 р. $92^1/_2$ к.

Наличными деньгами . . . . 141 р. $07^1/_2$ к.

Запись прихода и расхода ревизіонной комиссіею провѣрена и оказалась правильною.

При повѣркѣ капиталовъ отдѣленія были предъявлены:

1) Двѣ росписки Государственнаго Банка подъ № 36076 на храненіе $4^1/_2$% облигацій СПБ. Городского Кредитнаго Общества

на 8500 р., а подъ № 36077 на храненіе 2100 р. въ 4% государственной рентѣ.

2) Закладной листъ Кіевскаго Земельнаго Банка въ 100 р. ($4^1/_2$%) съ текущимъ купономъ 2 января 1903 года.

Такимъ образомъ въ процентныхъ бумагахъ капиталъ Физическаго Отдѣленія составляетъ 10700 рублей номинальныхъ.

3) При ревизіи библіотеки оказалось, что книга для записи поступающихъ періодическихъ изданій, книга для записи журналовъ и книгъ, отдаваемыхъ въ переплетъ, а также росписки на выдаваемыя изъ библіотеки книги, найдены въ порядкѣ. Въ порядкѣ же оказалась книга, въ которую записываются по мѣрѣ ихъ передачи въ библіотеку брошюры и книги, жертвуемыя Отдѣленію.

4) При повѣркѣ имущества Отдѣленія оказалось, что оно находится на лицо, согласно инвентарю, кромѣ трехъ хронометровъ, отданныхъ во временное пользованіе въ обсерваторію СПБ. Университета подъ росписку проф. С. П. Глазенапа.

Во время ревизіи выяснилось:

1) Что въ инвентарѣ Отдѣленія числятся нѣкоторые предметы, потерявшіе значеніе какъ научные приборы и которые могутъ найти примѣненіе лишь въ качествѣ матеріаловъ при постройкѣ новыхъ приборовъ. Поэтому ревизіонная комиссія предлагаетъ образовать особую комиссію для пересмотра инвентаря и исключенія изъ него предметовъ, пришедшихъ въ негодность.

2) Большому числу лицъ не выплаченъ гонораръ за составленіе ими рефератовъ для Журнала Отдѣленія. Происходитъ это отъ того, что г. казначею весьма трудно собирать свѣдѣнія, кому именно платить слѣдуетъ. По мнѣнію ревизіонной комиссіи, устранить это неудобство и облегчить г. казначея возможно, попросивъ редакцію Жунала сообщать г. казначею списокъ лицъ, которымъ слѣдуетъ уплатить за рефераты, помѣщенные въ выпускаемомъ нумерѣ Журнала.

3) За отдѣльные оттиски статей, помѣщенныхъ въ Журналѣ Отдѣленія за прежніе годы, накопилась недоимка въ 65 руб. 77 коп. Въ виду того, что въ настоящее время постановлено давать оттиски безплатно, а также въ виду безнадежности большей части этой недоимки, ревизіонная комиссія предлагаетъ снять всю эту недоимку со счета.

Подписали: *А. Л. Корольковъ.*
Влад. Скобельцынъ.
Вал. Розенбергъ.

Отчетъ Казначея Отдѣленія Физики Русскаго Физико-Химическаго Общества за 1902 г.

Доходъ и расходъ Отдѣленія распредѣлялись слѣдующимъ образомъ:

% съ капитала	427 р.	50 к.
Членскіе взносы	1037 »	— »
Въ возвратъ платы за печатаніе оттисковъ	15 »	50 »
Остатокъ субсидіи на изданіе Журнала въ 1901 году отъ Имп. СПБ. Университета	207 »	30 »
Субсидія 1902 г.	500 »	— »
Съ подписного листа на мебель для библіотеки	6 »	— »
Остатокъ при ревизіи 2 декабря 1901 года	111 »	84 »
Итого въ приходѣ	2305 р.	14 к.
Расходъ по изданію Журнала	1371 »	77 »
» » библіотекѣ	191 »	59 »
» » засѣданіямъ	126 »	95 «
Разные расходы	81 »	83 »
Итого въ расходѣ	1772 р.	14 к.
Остатокъ на лицо	533 р.	— к.

Казначей *В. Лермантовъ.*

ПРОТОКОЛЪ

Общаго Собранія Физико-Химическаго Общества 30 декабря 1902 года.

Предсѣдательствуетъ Н. А. Гезехусъ, президентъ Общества.

Дѣлопроизводитель Отд. Химіи В. Е. Тищенко читаетъ извлеченіе изъ отчета о дѣятельности Отдѣленія Химіи въ 1902 году.

За отсутствіемъ дѣлопроизводителя Отд. Физики В. К. Лебединскаго товарищъ дѣлопроизводителя В. Ф. Миткевичъ читаетъ извлеченіе изъ отчета о дѣятельности Отд. Физики въ 1902 году.

Н. Н. Бекетовъ дѣлаетъ сообщеніе: «Направленіе химическаго обмѣна въ сторону соединенія возможно близкихъ по вѣсу массъ».

Ѳ. Н. Индриксонъ демонстрируетъ опыты съ бромистымъ радіемъ.

А. А. Петровскій показываетъ опыты съ трубой Брауна.

Личный составъ Русскаго Физико-Химическаго Общества къ 15-му января 1903 года.

Президентъ Общества: Николай Николаевичъ Бекетовъ.
Вицепрезидентъ: Николай Григорьевичъ Егоровъ.

Совѣтъ Русскаго Физико-Химическаго Общества.

Дмитрій Ивановичъ Менделѣевъ.
Николай Николаевичъ Бекетовъ.
Ѳедоръ Ѳомичъ Петрушевскій.
Станиславъ Александровичъ Пржибытекъ.
Иванъ Федоровичъ Шредеръ.
Николай Григорьевичъ Егоровъ.
Дмитрій Константиновичъ Бобылевъ.
Вячеславъ Евгеніевичъ Тищенко.
Владиміръ Федоровичъ Миткевичъ.
Евгеній Владиславовичъ Биронъ.
Владиміръ Владиміровичъ Лермантовъ.
Алексѣй Евграфовичъ Фаворскій.
Николай Александровичъ Булгаковъ.
Ѳедоръ Ѳедоровичъ Бейльштейнъ.
Александръ Ивановичъ Горбовъ.
Сергѣй Яковлевичъ Терешинъ.
Павелъ Васильевичъ Котурницкій.

ОТДѢЛЕНІЕ ХИМІИ.

Почетный предсѣдатель Отдѣленія и Совѣта: Дмитрій Ивановичъ Менделѣевъ.

Предсѣдатель Отдѣленія и Совѣта Николай Николаевичъ Бекетовъ.

Совѣтъ Отдѣленія Химіи.

Вицепредсѣдатели: Станиславъ Александровичъ Пржибытекъ.
Иванъ Федоровичъ Шредеръ.
Дѣлопроизводитель: Вячеславъ Евгеніевичъ Тищенко.
Владиміръ Николаевичъ Ипатьевъ.
Николай Семеновичъ Курнаковъ.
Александръ Александровичъ Яковкинъ.
Петръ Григорьевичъ Меликовъ.
Александръ Михайловичъ Зайцевъ.
Владиміръ Васильевичъ Марковниковъ.
Казначей: Евгеній Владиславовичъ Биронъ.
Редакторъ: Алексѣй Евграфовичъ Фаворскій.

Помощникъ редактора: Борисъ Николаевичъ Меншуткинъ.

Секретарь дѣлопроизводителя совѣта: Сергѣй Анатоліевичъ Толкачевъ.

Библіотекарь: Здиславъ Антоновичъ Погоржельскій.

Ревизіонная коммиссія:

Сергѣй Сильвестровичъ Колотовъ.
Павелъ Людвиговичъ Мальчевскій.
Владиміръ Робертовичъ Тизенгольтъ.

СПИСОКЪ ЧЛЕНОВЪ.

1. Аваловъ, Іосифъ Давыдовичъ, лаборантъ. Варшава, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Аверкіевъ, Николай Дмитріевичъ, лаборантъ. Екатеринославъ, Высшее Горное Училище.

Агриколянскій, Сергѣй Николаевичъ, преподаватель. Спб., Фонтанка, Петровское Коммерческое Училище.

Александровъ, Николай Александровичъ, професоръ. Томскъ, Университетъ. Дворянская улица, д. Протопопова № 35.

Александровъ, Петръ Ивановичъ, сельскій хозяинъ. Малмыжъ. Вятской губ., село Калинино.

Альбицкій, Алексѣй Андреевичъ, профессоръ. Казань, Университетъ, химическая лабораторія.

Антоновъ, Георгій Николаевичъ лаборантъ. Спб., Университетъ, химическая лабораторія.

Арбузовъ, Александръ Ерминингельдовичъ, лаборантъ. Новая Александрія, Институтъ Сельскаго Хозяйства и Лѣсоводства.

Арно, Александръ Ивановичъ, преподаватель. Саратовъ, уг. Ильинской и Цыганской, д. Гуляева.

10. Асѣевъ, Николай Пудовичъ, горный инженеръ. В. О., 21 линія, Горный Институтъ.

Байковъ, Александръ Александровичъ, лаборантъ. Спб. Институтъ Инженеровъ Путей Сообщенія, Забалканскій 9, кв. 17.

Баландина, Вѣра Арсеньевна, окончившая Высшіе Женскіе Курсы. Енисейскъ.

Барзиловскій, Яковъ Николаевичъ, профессоръ. Кіевъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Бариловичъ, Александръ Романовичъ, завѣдующій доменнымъ и литейнымъ цехами Мальцевскихъ заводовъ. Людиново-заводъ, Калужской губ.

Бевадъ, Иванъ Ивановичъ, профессоръ. Варшава, Университетъ, химическая лабораторія.

Беркенгеймъ, Абрамъ Моисеевичъ. Москва, Университетъ, химическая лабораторія.

Бейльштейнъ, Федоръ Федоровичъ, академикъ (постоянный членъ Общества). Спб., Вас. О., 8 линія, д. 17. Химическая лабораторія Академіи Наукъ.

Бекетовъ, Владиміръ Николаевичъ, кандидатъ. Спб. В. О., 8 линія д. 17.

Бекетовъ, Николай Николаевичъ, академикъ. Спб., Вас. О., 8 линія, д. 17. Химическая лабораторія Академіи Наукъ.

20. Биль, Иванъ Федоровичъ, магистръ фармаціи. Спб., Казанская площадь, д. № 1—2, лабораторія для изслѣдованій.

Биронъ, Евгеній Владиславовичъ, лаборантъ. Спб. Университетъ, химическая лабораторія.

Бишофъ, Карлъ Августъ, профессоръ. Рига, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Богдановъ, Алексѣй Никаноровичъ, полковникъ, преподаватель Павловскаго Военнаго Училища. Спб., Петербургская сторона, Большая Спасская ул., д. 19, кв. 2.

Богомолецъ, Иванъ Васильевичъ, кандидатъ Университета. В. О., 10 линія, д. 33. Высшіе Женскіе Курсы.

Богородскій, Алексѣй Яковлевичъ, приватъ-доцентъ. Казань, химическая лабораторія Университета.

Богоявленскій, Александръ Сергѣевичъ, лаборантъ. Спб., Центральная лабораторія Министерства Финансовъ, Забалканскій, 19. Боткинская, д. 5.

Богусскій, Іосифъ Генриховичъ, преподаватель Варшавскаго Политехническаго Института. Варшава, Мокотовская, 6.

Бодиско, Александръ Александровичъ, лаборантъ. Спб., химическая лабораторія Академіи Наукъ, В. О., 8 линія, д. 17.

Браунеръ, Богуславъ Францевичъ, профессоръ. Прага (Praha, II. Sokolska ulice, 31).

30. Брезинскій, Адольфъ Эдуардовичъ, кандидатъ Университета. Спб, Невскій проспектъ, д. 50.

Бремме, Вильгельмъ Эдуардовичъ } владѣльцы частной химич. лабо-
Бремме, Эдуардъ Эдуардовичъ } раторіи, В. О., 12 линія, д. 37.

Брусянинъ, Николай Николаевичъ, ассистентъ. Спб. Гигіеническая лабораторія Императорской Военно-Медицинской Академіи.

Брюхоненко, Александръ Николаевичъ, кандидатъ Университета. Москва.

Брыкнеръ, Вацлавъ Осиповичъ, лаборантъ. Варшава, Политехническій Институтъ Имп. Николая II.

Бузниковъ, Владиміръ Іоновичъ, инженеръ-технологъ. Ст. Адмиралтейская, Казанск. губ., Пороховой заводъ.

Бунге, Николай Андреевичъ, профессоръ. Кіевъ, техническая лабораторія Университета Св. Владиміра.

Бурдаковъ, Василій Яковлевичъ, горный инженеръ. Екатеринославъ, Высшее Горное Училище, лабораторія аналитической химіи.

† Бутлеровъ, Александръ Михайловичъ. Скончался 5-го августа 1886 года.

40. Бѣлелюбскій, Николай Аполлоновичъ, профессоръ. Спб., Институтъ Инженеровъ Путей Сообщенія.

Бѣляевъ, Александръ Никандровичъ, лаборантъ. Варшава, Политехническій Институтъ Императора Николая II.

Вагнеръ, Георгій Егоровичъ, лаборантъ. Варшава. Политехническій Институтъ.

Вагнеръ, Егоръ Егоровичъ, профессоръ Университета. Варшава, Политехническій Институтъ.

Валицкій, Вячеславъ Эмериковичъ, докторъ медицины. Спб., Литейный проспектъ, д. 64, кв. 23.

Вальде ъ, Павелъ Ивановичъ, директоръ. Рига, Политехническ Институтъ, химическая лабораторія.

Васи ьевъ, Николай Михайловичъ, кандидатъ.

Вах ель, Григорій Давыдовичъ, экспертъ Государственнаго Банка Спб., Манежный переулокъ, д. 6.

В иго, Александръ Андреевичъ, профессоръ (постоянный членъ Общества). Одесса.

Вернеръ, Евгеній Валеріановичъ, профессоръ. Томскъ, Университетъ.

50. Верховскій, Вадимъ Никандровичъ, лаборантъ Научно-Технической лабораторіи Морского Вѣдомства. Спб., В. О., 9 линія, д. 32.

Вестфаленъ, Вильгельмъ Георгіевичъ, кандидатъ. Спб. Вас. Островъ, 15 линія, д. 32.

Викентьевъ, Владиміръ Александровичъ, лаборантъ. Спб. Центральная Химическая Лабораторія М-ва Финансовъ, Забалканскій, 19.

Виноградова-Ковалевская, Екатерина Федоровна, лаборантъ Женскаго Медицинскаго Института. Спб., Архіерейская, 6.

Витторфъ, фонъ, Николай Михайловичъ, штабсъ-капитанъ. Спб., Константиновское Артиллерійское училище.

Вишняковъ, Михаилъ Николаевичъ, кандидатъ. Спб. Соляной пер., 6.

Владовскій, Игнатій Игнатьевичъ, преподаватель Коммерческаго Училища. Спб., у Пяти Угловъ.

Волковъ, Алексѣй Алексѣевичъ, лаборантъ. Спб., Сосновка. Политехничческій Институтъ. Химическій лабораторія.

Волковъ, Павелъ Ивановичъ, инженеръ-технологъ. Вольскъ.

Волконскій, князь Григорій Дмитріевичъ, лаборантъ, начальникъ искусственнаго освѣщенія Имп. Московскихъ театровъ. Москва, Университетъ.

60. Волпянъ, Леонидъ Яковлевичъ, магистръ фармаціи. Порховъ, Псковской губ.

Вонгль-Свидерская, Елена Францевна, учредительница Спб. Зубоврачебной Школы. Невскій проспектъ, д. 26.

Вормсъ, Владиміръ Васильевичъ, лаборантъ. Казань, Университетъ, лабораторія физiологической химіи.

Ворожейкинъ, Федоръ Юрьевичъ, и. д. начальника Пороховаго и Пироксилиноваго Завода Морскаго Вѣдомства. В. О., Гавань, Наличная улица, д. 10, уголъ Шкиперскаго протока.

Вревскій, Михаилъ Степановичъ, лаборантъ. Спб., Университетъ, химическая лабораторія.

Вуколовъ, Семенъ Петровичъ, помощникъ завѣдующаго Научно-Техническою лабораторіею Морского Вѣдомства. Спб., Новая Голландія.

Вырубовъ, Григорій Николаевичъ, docteur ès sciences. Парижъ (Rue Lacépède, 20. Paris).

Габель, Елена Орестовна, оконч. Высшіе Женскіе Курсы. Спб., В. О., 10 л., 31.

Гагенъ-Торнъ, Викторъ Эдуардовичъ, старшій техникъ Техническаго Комитета Главнаго Управленія Неокладныхъ сборовъ и казенной продажи питей (постоянный членъ Общества). Спб., Измайловскій полкъ, 3 рота, д. 2.

Гадзяцкій, Владиміръ Петровичъ, приватъ-доцентъ. Одесса, Университетъ, химическая лабораторія.

70. Галлеръ, Альфонсъ, профессоръ Высшей фармацевтической школы въ Нанси (постоянный членъ Общества. Prof. A. Haller, Nancy, Ecole Supérieure de Pharmacie).

Ганике, Евгеній Александровичъ, лаборантъ. Спб., Аптекарскій Островъ, Институтъ Экспериментальной Медицины.

Ганъ, Карлъ Львовичъ, лаборантъ. Кіевъ, Политехническій Институтъ.

Гарднеръ, Даніилъ Даніиловичъ, лаборантъ. Спб., Технологическій Институтъ. Забалканскій пр. д. 28, кв. 14.

Гемиліанъ, Валерій Александровичъ, профессоръ. Харьковъ. Технологическій Институтъ.

Генерозовъ, Алексѣй Васильевичъ, лаборантъ. Москва, Петровское-Разумовское, Сельско-Хозяйственный Институтъ.

Гершковичъ, Матвѣй Моисеевичъ, докторъ философіи. Jena, C. Zeiss.

Гинзбергъ, Александръ Семеновичъ, приватъ-доцентъ Военно-Медицинской Академіи, преподаватель Женскаго Медицинскаго Института. (Спб. Архіерейская, 6).

Глазенапъ, Гуго Вильгельмовичъ, магистръ фармаціи. Спб., В. О., 16 лин., 47, кв. 17.

Глазенаппъ, Максимиліанъ Фердинандовичъ, профессоръ. Рига, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

80. Годлевскій, Иванъ Осиповичъ, лаборантъ. Варшава, Университетъ, химическая лабораторія.

Голубицкій, Николай Акимовичъ, химикъ Охтенскаго пороховаго завода. Спб., Охтенскій Пороховой заводъ, химическая лабораторія.

Горбовъ, Александръ Ивановичъ, преподаватель Николаевской Инженерной Академіи. Спб., Николаевская, д. 49, кв. 5.

Гордонъ, Александръ Бернардовичъ, магистръ фармаціи. Казань, Успенская ул., д. Акинфіева.

Григоровичъ, Александръ Александровичъ. Спб., Новая Голландія, Научно-Техническая лабораторія Морского Вѣдомства.

Григорьевъ, Александръ Александровичъ, лаборантъ. Спб., Пет. Ст., Архіерейская, 6.

Григорьевъ, Василій Михайловичъ, кандидатъ Университета. Спб., Суворовскій проспектъ, д. 26, кв. 23.

Грожанъ, Юлій Августовичъ, лаборантъ. Спб., Центральная лабораторія Министерства Финансовъ. Забалканскій, 19.

Гроссетъ, Федоръ Федоровичъ, Любимовскій постъ, Екатеринославской губ. Донецкій содовый заводъ Любимова, Сольвэ и К°.

Гурвичъ, Левъ Гавріиловичъ, редакторъ журнала «Химикъ». Спб., Нижегородская, д. 23А.

90. Гуревичъ, Анатолій Лазаревичъ, магистръ фармаціи. Кіевъ, Б. Васильковская, 10.

Густавсонъ, Гавріилъ Гавріиловичъ, профессоръ (постоянный членъ Общества). Спб., Петербургская сторона, Мытнинская набережная, д. 13, кв. 2.

Давыдова, Ольга Александровна, окончившая Высшіе Женскіе Курсы. Спб., Загородный пр., д. 24, кв. 10.

Данилевскій, Александръ Ивановичъ, ассистентъ. Рига, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Дауге, Павелъ Андреевичъ, ассистентъ. Рига, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Дворковичъ, Павелъ Семеновичъ, магистръ фармаціи. London, E. C. Devonshire Chambers, 16 Bishopsgate Street, Without. Gas-Oil Expert. P. Dvorkovitz Esq.

Дебу, Константинъ Ипполитовичъ, лаборантъ. Химическая лабораторія Высшихъ Женскихъ Курсовъ, Спб.

Дейтеръ, Борисъ Лаврентьевичъ, подпоручикъ 32-ой Артил. бригады. Ровно. Управленіе 32-ой Арт. бр.

Демьяновъ, Николай Яковлевичъ, профессоръ. Московскій Сельскохозяйственный Институтъ, Петровское-Разумовское.

Джонсъ, Валентинъ Николаевичъ, лаборантъ. Харьковъ, Технологическій Институтъ.

100. Дзержговскій, Симонъ Конрадовичъ, докторъ медицины. Аптекарскій островъ, Институтъ Экспериментальной Медицины.

Діанинъ, Александръ Павловичъ, профессоръ. Спб., Императорская Военно-Медицинская Академія.

Діанинъ, Николай Павловичъ. Вильно. Управленіе Акцизными сборами.

Дмитріевъ, Сергѣй Федоровичъ, кандидатъ.

Добросердовъ, Дмитрій Константиновичъ, кандидатъ. Казань, Покровская, 14.

Доброхотовъ, Владиміръ Петровичъ, лаборантъ. Спб., Сѣнная, Городская химическая лабораторія.

Дрбоглавъ, Александръ Іосифовичъ, преподаватель Средняго Химико-Техническаго Училища. Казань.

Дробязгинъ, Константинъ Егоровичъ, преподаватель. Симферополь, Бульварная ул., соб. домъ, № 24.

Дуговскій, Левъ Самуиловичъ, магистръ фармаціи. Спб., Предтеченская аптека, уголъ Боровой ул. и Обводнаго канала.

Дунканъ, Иванъ Яковлевичъ, докторъ мед. Офицерская, д. 13.

110. Дыбовскій, Борисъ Петровичъ, лаборантъ. Спб., Сосновка, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Дюперронъ, Александръ Александровичъ, кандидатъ. Спб., В. О., 11 линія, д. 24, кв. 5.

Дьяконовъ, Аркадій Александровичъ, кандидатъ. Спб., В. О., 12 л., д. 21, кв. 5.

Егоровъ, Иванъ Васильевичъ, лаборантъ. Москва, Петровское-Разумовское, Сельскохозяйственный Институтъ.

Егоровъ, Константинъ Николаевичъ, инженеръ-технологъ. Спб., Петербургская сторона, Грязная ул., д. 9.

Ельчаниновъ, Евгеній Семеновичъ, лаборантъ. Одесса, Университетъ, химическая лабораторія.

Ерчиковскій, Георгій Осиповичъ, преподаватель. Варшава, Политехническій Институтъ.

Жемчужный, Сергѣй Федоровичъ, горный инж., лаборантъ. Спб., Сосновка, Политехническій Институтъ.

Жуковскій, Григорій Юльевичъ, лаборантъ. Спб., Пет. Ст., Б. Дворянская, 30, кв. 1.

Жуковскій, Степанъ Николаевичъ, лаборантъ. Москва, Инженерное училище, химическая лабораторія.

120. Жуковъ, Алексѣй Александровичъ, докторъ философіи. Спб., Боровая, 86.

Жуковъ, Леонидъ Петровичъ, начальникъ Мелинитовой мастерской Охтенскаго порохового завода. Спб., Охта, Пороховые.

Забудскій, Григорій Александровичъ, полковникъ, профессоръ Артиллерійской Академіи. Спб., Выб. ст., зданіе Академіи.

Заврiевъ, Давидъ Христофоровичъ, лаборантъ. Спб. Институтъ Путей Сообщенія, химическая лабораторія. Забалканскій, 9.

Зайцевъ, Александръ Михайловичъ, профессоръ. Казань, Университетъ, химическая лабораторія.

Зайцевъ, Михаилъ Михайловичъ, магистръ химіи. Казань, Университетъ, химическая лабораторія.

Залькиндъ, Юлій Сигизмундовичъ, лаборантъ. Спб. Технологическій Институтъ, химическая лабораторія.

Залѣскій, Станиславъ Іосафатовичъ, профессоръ, членъ Ученаго Комитета М-ва Народнаго Просвѣщенія (постоянный членъ Общества). Спб., Сергіевская ул., д. 20, кв. 18.

Захаревичъ, Адольфъ Антоновичъ, кандидатъ. Александровскій Механическій заводъ, химическая лабораторія.

Зворыкинъ, Владиміръ Ивановичъ, штабсъ-капитанъ, портовый химикъ. Минная мастерская. Севастополь.

130. Звѣревъ, Веніаминъ Николаевичъ, горный инженеръ. Спб. химическая лабораторія Института Путей Сообщенія.

Зейдлицъ, Платонъ Александровичъ, кандидатъ.

Зелинскій, Николай Дмитріевичъ, профессоръ. Москва, Университетъ, химическая лабораторія.

Зерновъ, Владиміръ Сергѣевичъ, лаборантъ. Москва, Университетъ, лабораторія органической химіи.

Зиберъ, Надежда Олимпіевна, докторъ медицины. Спб., Аптекарскій Островъ, Институтъ Экспериментальной медицины.

Зигфридъ, Федоръ Карловичъ. Химикъ свеклосахарнаго завода, Кальникъ. Дашевъ, Кіевской губ.

Ижевскій, Василій Петровичъ, и. д. профессора. Кіевъ, Политехническій Институтъ.

Ильинскій, Михаилъ Александровичъ. Crefeld am Rhein, Südstrasse, 7.

Ильинъ, Левъ Федоровичъ, врачъ. Спб., Литейный, д. 51, кв. 2.

Ипатьевъ, Владиміръ Николаевичъ, капитанъ, профессоръ Михайловской Артиллерійской Академіи. Выб. сторона, химическая лабораторія Артиллерійской Академіи.

140. Исаевъ, Владиміръ Ивановичъ, преподаватель. Варшава, Политехническій Институтъ.

Истоминъ, Алексѣй Васильевичъ, лаборантъ. Спб., Университетъ, химическая лабораторія.

Іоцичъ, Живоинъ Ильичъ, лаборантъ. Спб. Университетъ, химическая лабораторія.

Каблуковъ, Иванъ Алексѣевичъ, профессоръ. Москва, Петровское-Разумовское, Московскій Сельскохозяйственный Институтъ.

Казанецкій, Павелъ Васильевичъ, лаборантъ. Одесса, Университетъ, химическая лабораторія.

Казанскій, Александръ Павловичъ, хранитель музея лабораторіи органической химіи Казанскаго Университета. Казань, Муратовская улица, собств. д. № 9.

Казанцевъ, Гавріилъ Гавріиловичъ, кандидатъ. Екатеринбургъ, Александровскій пр., соб. домъ.

Калачевъ, Александръ Анемподистовичъ, лаборантъ. В. О., 10 линія, д. 43, кв. 43.

Каменскій, Иванъ Григорьевичъ, докторъ философіи (постоянный членъ Общества). Пермь.

Карасевъ, Василій Сергѣевичъ, химикъ Охтенскаго Порохового Завода. Спб., Охта, Пороховые.

150. Каретниковъ, Иванъ Васильевичъ, кандидатъ (пост. членъ Общества). Тейково, Владимірской губ.

Карповъ, Борисъ Григорьевичъ, лаборантъ Геологическаго Комитета. Спб., В. О., 12 линія, д. 23.

Касаткинъ, Александръ Михайловичъ, кандидатъ. Москва. Университетъ, химическая лабораторія.

Касаткинъ, Николай Николаевичъ, лаборантъ. Москва. Университетъ, химическая лабораторія.

Кауфманъ, Любовь Эммануиловна, окончившая Высшіе Женскіе Курсы. Спб., В. О., 1 линія, д. 38, кв. 9.

Кашинскій, Павелъ Александровичъ, лаборантъ. Спб., Лѣсной Институтъ.

Кесслеръ, Александръ Эдуардовичъ, кандидатъ. Симферополь, Таврической губерніи.

Кестнеръ, Николай Петровичъ, кандидатъ. Спб., Кронверкскій пр. д. 33, кв. 18.

Кеценко, Леонидъ Викторовичъ, лаборантъ. Кіевъ, Политехническій Институтъ Имп. Александра II.

Кикина, Зинаида Викторовна, Chimiste diplomée Женевскаго Университета. Г. Суджа, Курской губ., Торговая Школа.

160. Киселевъ, Михаилъ Георгіевичъ, кандидатъ, техникъ цементнаго завода. Спб. Глухоозерскій цементный заводъ.

Кисель, Иванъ Андреевичъ, лѣкарь. Варшава, Уяздовскій военный госпиталь, химическая лабораторія.

Кистяковскій, Владиміръ Александровичъ, приватъ-доцентъ. Спб., Сосновка, Политехническій Институтъ.

Кижнеръ, Николай Матвѣевичъ, профессоръ. Томскъ, Технологическій Институтъ.

Клдіашвили, Александръ Григорьевичъ, лаборантъ. Одесса, Университетъ, химическая лабораторія.

Клименко, Борисъ Ефимовичъ, кандидатъ. Одесса, Университетъ, химическая лабораторія.

Клименко, Ефимъ Филимоновичъ, профессоръ. Одесса, Университетъ, химическая лабораторія.

Клинге, Константинъ Константиновичъ, лаборантъ. Спб. Технологическій Институтъ, химическая лабораторія.

Кобозевъ, Леонидъ Дмитріевичъ, лаборантъ. Кіевъ, Политехническій Институтъ, Химическій корпусъ.

Колли, Александръ Андреевичъ, профессоръ. Москва, Императорское Техническое Училище.

170. Колотовъ, Сергѣй Сильвестровичъ, преподаватель. Кронштадтъ, Минный офицерскій классъ.

Коноваловъ, Дмитрій Петровичъ, профессоръ. Спб. Университетъ, химическая лабораторія, кв. 32.

Коноваловъ, Михаилъ Ивановичъ, профессоръ. Кіевъ, Политехническій Институтъ Имп. Александра II, химическая лабораторія.

Корбе, Θедоръ Антоновичъ, лаборантъ. Москва, Университетъ, химическая лабораторія.

Корвизи, Артуръ, профессоръ лицея въ Сентъ-Омерѣ (Corvisy, Arthur, Professeur au Lycée de St. Omer).

Кормилицынъ, Александръ Васильевичъ (постоянный членъ Общества). Спб., Калашниковская набережная, д. 38, кв. 7.

Корсакова, Марія Павловна, оконч. Высшіе Женскіе Курсы. Спб., В. О., 10 л., 31.

Косманъ, Сергѣй Карловичъ, преподаватель. Горки, Могилевской губ., Горецкое училище.

Костевичъ, Михаилъ Михайловичъ, поручикъ артиллеріи. Крѣпость Ново-Георгіевскъ, 2 вылазочная батарея.

Котляревъ, Александръ Александровичъ. Спб., Село Александровское, химическая лабораторія Обуховскаго Сталелитейнаго завода.

180. Кочкинъ, Николай Александровичъ, преподаватель Офицерскихъ артиллерійскихъ классовъ. Кронштадтъ, Викторская ул., д. Васьковскаго, кв. 4.

Красускій, Константинъ Адамовичъ, профессоръ (пост. членъ Общества), Варшава, Университетъ, химическая лабораторія.

Кракау, Александръ Александровичъ, профессоръ Электротехническаго Института. Спб., Ново-Исаакіевская ул., д. 22, кв. 14.

Крейцеръ, Генрихъ Давидовичъ, кандидатъ. Спб. Кузнечный пер., д. 13.

Кремлевъ, Александръ Михайловичъ, лаборантъ Главной Палаты мѣръ и вѣсовъ. Спб., Подольская ул., д. 19.

Крестовниковъ, Григорій Александровичъ, кандидатъ (пост. членъ Общества). Москва, правленіе фабрично-торговаго товарищества братьевъ Крестовниковыхъ.

Кригеръ, Юлій Федоровичъ, лаборантъ. Спб. Галерная, д. 30, кв. 9.

Кувшиновъ, Иванъ Егоровичъ, преподаватель. Лодзь, Петроковской губ., Мануфактурно-промышленное училище.

Кузнецовъ, Александръ Назаровичъ, горный инженеръ, лаборантъ химической лабораторіи Горнаго Института. Спб., В. О., 21 линія.

Курбатовъ, Аполлонъ Аполлоновичъ, профессоръ (пост. членъ Общества). Спб., Технологическій Институтъ, химическая лабораторія.

190. Курбатовъ, Владиміръ Яковлевичъ, лаборантъ. Спб., Университетъ, химическая лабораторія.

Курдюмовъ, Александръ Павловичъ, капитанъ. Спб., Михайловская Артиллерійская Академія.

Куриловъ, Венедиктъ Викторовичъ, профессоръ. Екатеринославъ. Высшее Горное Училище, химическая лабораторія.

Курнаковъ, Николай Семеновичъ, профессоръ. Спб., В. О., 21 линія, Горный Институтъ, химическая лабораторія.

Курсановъ, Николай Ивановичъ, кандидатъ. Москва, Университетъ, химическая лабораторія.

Кучеровъ, Михаилъ Григорьевичъ, профессоръ (пост. членъ Общества). Александровскій проспектъ, д. 4, кв. 3.

Лавровъ, Василій Васильевичъ, лаборантъ. Варшава, Университетъ, химическая лабораторія.

Ланговой, Сергѣй Петровичъ, профессоръ. Москва, Нѣмецкая улица, Техническое училище.

Лагермаркъ, Германъ Ивановичъ, профессоръ. Харьковъ, Университетъ, химическая лабораторія. Технологическая улица, собств. д. № 8.

Лебедевъ, Иванъ Епинетовичъ. Поселокъ Кочкарь, Оренбургской губ., Троицкаго уѣзда.

200. Лебедевъ, Сергѣй Васильевичъ, лаборантъ. Спб., Тучковъ пер., д. 11—5.

Левинъ, Павелъ Иннокентьевичъ, лаборантъ. Спб., Сѣнная площадь, Городская химическая лабораторія.

Левитесъ, Семенъ Яковлевичъ, химикъ костеобжигательнаго завода. Спб., Большой Рѣзвый Островъ, костеобжигательный заводъ.

Лейвандъ, Абрамъ Хацкелевичъ, инженеръ-химикъ. Спб., Пушкинская, 8.

Лейхманъ, Леонидъ Карловичъ, инженеръ-технологъ. Преподаватель химико-техническаго училища. Спб., Стеклянный, Смоляная ул., д. 9.

Лепешкинъ, Владиміръ Васильевичъ, лаборантъ. Спб., Технологическій Институтъ.

Лепешкинъ, Николай Николаевичъ, лаборантъ. Москва, Большая Якиманская, д. Лепешкиной.

Лидовъ, Александръ Павловичъ, профессоръ. Харьковъ, Технологическій Институтъ.

Липинскій, Иванъ Константиновичъ, инженеръ-технологъ. Ст. Батраки, Сызрано-Вяземской желѣзной дороги.

Лоначевскій-Петруняка, Тимофей Ивановичъ, профессоръ. Кіевъ, Университетъ Св. Владиміра.

210. Лукьяновъ, Павелъ Ивановичъ, инженеръ-технологъ. Переяславль-Залѣсскій, фабрика С. П. Павлова.

Лундъ, Левъ Львовичъ, лаборантъ. Кіевъ, Университетъ, техническая лабораторія.

Лучининъ, Евгеній Аполлоновичъ, преподаватель Вятскаго про-

мышленнаго училища. Вятка, Преображенская ул., д. Михайлова.

Луцъ, Оскаръ Егоровичъ, доцентъ. Рига, Политехникумъ.

Любавинъ, Николай Николаевичъ, профессоръ (пост. членъ Общества). Москва, Университетъ, техническая лабораторія.

Любарскій, Евгеній Ивановичъ. Новочеркасскъ, Область Войска Донскаго. Областное Акцизное Управленіе.

Ляминъ, Николай Николаевичъ, горный инженеръ. Спб., Институтъ Инженеровъ Путей Сообщенія, химическая лабораторія.

Мальчевскій, Павелъ Людвиговичъ, ассистентъ химической лабораторіи Императорской Военно-Медицинской Академіи. Спб., Выборгская сторона, зданіе Академіи, кв. 18.

Маразуевъ, Николай Павловичъ, лаборантъ городской лабораторіи. Спб., Пет. ст., Кронверкскій, $^{22}/_{65}$, кв. 18.

Марко, Дмитрій Мильтіадовичъ, кандидатъ. Казань, Лядская ул., собств. д.

220. Марковниковъ, Владиміръ Васильевичъ, профессоръ. Москва, Университетъ, химическая лабораторія. Малая Никитская, д. 21.

Марковъ, Константинъ Васильевичъ, капитанъ. Спб., Николаевская Инженерная Академія.

Медвѣдевъ, Анатолій Константиновичъ, профессоръ. Одесса. Университетъ, Лабораторія физіологической химіи.

Меликовъ, Петръ Григорьевичъ, профессоръ. Одесса, Университетъ, химическая лабораторія.

Менделѣевъ, Дмитрій Ивановичъ, профессоръ (почетный членъ Общества). Спб., Забалканскій пр., № 19, Главная Палата мѣръ и вѣсовъ.

Меншуткинъ, Борисъ Николаевичъ, лаборантъ (пост. членъ Общества). Спб., Сосновка, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Меншуткинъ, Николай Александровичъ, профессоръ (пост. членъ Общества). Спб., Сосновка Политехническій Институтъ, Химическая лабораторія.

Миллеръ, Александръ Александровичъ. Кронштадтъ, Доковое Адмиралтейство, Портовая лабораторія.

Миллеръ, Освальдъ Карловичъ. Москва, Три-горы, мануфактура Прохоровыхъ; Прѣсня, Малая Грузинская ул., собств. домъ.

Милобендзкій, Фаддѣй Игнатьевичъ, лаборантъ. Варшава, Политехническій Институтъ, кв. 15.

230. Михайленко, Яковъ Ивановичъ, приватъ-доцентъ. Кіевъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Мокіевскій, Владиміръ Андреевичъ, преподаватель Химико-Техническаго Училища. Спб., Смоляная улица, № 9 (Стеклянный).

Монастырскій, Дмитрій Несторовичъ, лаборантъ. Спб., Сосновка, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Монаховъ, Василій Васильевичъ, лаборантъ Центральной лабораторіи Министерства Финансовъ. Спб., Забалканскій просп., д. 30, кв. 38.

Мусселіусъ, Левъ Владиміровичъ, техникъ Россійско-Американской резиновой мануфактуры. Спб., Обводный каналъ, д. 140, кв. 12.

Нагорновъ, Николай Николаевичъ, лаборантъ. Спб., Сосновка, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Нагоровъ, Александръ Владиміровичъ, кандидатъ. Спб., Александровскій механическій заводъ.

Назаровъ, Петръ Яковлевичъ, завѣдующій портовой лабораторіей. Кронштадтъ, Доковое Адмиралтейство.

Наумовъ, Сергѣй Николаевичъ, лаборантъ. Москва, Университетъ, химическая лабораторія.

Нелюбинъ, Илья Михайловичъ, инженеръ - химикъ. Шостка, Черниг. губ., Пороховой заводъ.

240. Нечаевъ, Николай Павловичъ, генералъ-маіоръ. Спб., Измайловскій полкъ, 5 рота, д. 20.

Ниссенъ, Павелъ Федоровичъ, ассистентъ. Рига, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Оглоблинъ, Владиміръ Николаевичъ. Иваново-Вознесенскъ, Владимірской губ., фабрика Новиковой.

Осиповъ, Иванъ Павловичъ, профессоръ. Харьковъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Оссендовскій, Антонъ Мартыновичъ, кандидатъ. Владивостокъ. Управленіе Уссурійской дороги. Лабораторія.

Остропятовъ, Петръ Степановичъ, лаборантъ. Кронштадтъ, Минный офицерскій классъ.

Павловскій, Михаилъ Александровичъ, директоръ средняго химико-техническаго училища. Вильна, у Зеленаго моста, д. Радушкевича.

Павловъ, Владиміръ Евграфовичъ, профессоръ. Москва, Техническое училище.

Панормовъ, Алексѣй Александровичъ, профессоръ. Казань, Университетъ.

Пантюховъ, Николай Ивановичъ, кандидатъ. Спб., Лиговка, д. 285.

250. Пель, Александръ Васильевичъ, докторъ химіи. Спб., В. О., 7-я линія, д. 18.

Пель, Оскаръ Васильевичъ, Спб., Гороховая, д. 24, аптека.

Перевощиковъ, Николай Михайловичъ, врачъ. Спб., Малая Подъяческая, д. 4, кв. 7.

Пескова, Любовь Николаевна, окончившая Высшіе Женскіе Курсы.

Петренко, Георгій Ивановичъ, лаборантъ. Одесса, Новороссійскій Университетъ, химическая лабораторія.

Петренко-Критченко, Павелъ Ивановичъ, профессоръ. Одесса, Университетъ, химическая лабораторія.

Петріевъ, Василій Моисѣевичъ, профессоръ. Одесса, Университетъ, химическая лабораторія.

Писаревъ, Сергѣй Евгеніевичъ, кандидатъ. Германія, Лейпцигъ, Университетъ, химическая лабораторія.

Писаржевскій, Левъ Владиміровичъ, приватъ-доцентъ. Одесса, Университетъ, химическая лабораторія.

Платоновъ, Константинъ Степановичъ, кандидатъ. Баку, Садовая ул., д. Каспійскаго товарищества.

260. Плотниковъ, Владиміръ Александровичъ, магистрантъ, лаборантъ. Кіевъ, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Погоржельскій, Здзиславъ Антоновичъ, лаборантъ. Спб., Университетъ, химическая лабораторія.

Подкопаевъ, Николай Ивановичъ, Горный инженеръ. Спб., Горный Институтъ, химическая лабораторія.

Подладчиковъ, Михаилъ Васильевичъ, кандидатъ. Кіевъ, Мар. Благовѣщенская, д. 112.

Пономаревъ, Иванъ Михайловичъ, профессоръ. Харьковъ, Технологическій Институтъ.

Попперъ, Ольга Морицовна, окончившая Высшіе Женскіе Курсы. Спб., В. О., 1 линія, д. 24.

Потоцкій, Владиміръ Михайловичъ, кандидатъ.

Потылицынъ, Алексѣй Лаврентьевичъ. Спб., В. О., 10 линія, д. 15, кв. 3.

Похитоновъ, Владиміръ Ильичъ, химикъ Пейтонскаго хими-

ческаго завода. Сѣверо-Американскіе Соединенные Штаты, Калифорнія. Martinez, Cal. U. S. A. Peyton chemical Works.

Пржибытекъ, Станиславъ Александровичъ, профессоръ. Спб., Императорская Военно-Медицинская Академія.

270. Прилежаевъ, Николай Александровичъ, лаборантъ. Варшава, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Протопоповъ, Александръ Ильичъ, технологъ. Константиновскій заводъ Т-ва В. И Рагозинъ и К°. Ярославская губ., Романово-Борисоглѣбскій уѣздъ.

Путохинъ, Митрофанъ Николаевичъ, кандидатъ. Ст. Орѣхово, Нижегородской жел. д., мануфактура Саввы Морозова.

Пушинъ, Николай Антоновичъ, лаборантъ. Спб., Электротехническій Институтъ, химическая лабораторія. Спб., В. О., 12 л., 31—Б., кв. 21.

Пушкарева-Байкина, Марія Васильевна, окончившая Высшіе Женскіе Курсы. Сумы, Харьк. губ., Петропавловская ул., д. Анисимова.

Пушкаревъ, Николай Никифоровичъ. кандидатъ. Спб., Моховая, д. 3.

Пѣтуховъ, Сергѣй Петровичъ, инженеръ-технологъ. Спб., уголъ Невскаго просп. и Перекупного переулка, д. 160.

Пятаковъ, Леонидъ Тимофеевичъ. Ст. Воронцовская, Фастовской жел. дороги, мѣстечко Городище.

Радловъ, Эдрундъ Федоровичъ, преподаватель Института Путей Сообщенія. Спб., Забалканскій пр., д. 11—9.

Ракузинъ, Моисей Абрамовичъ, инженеръ химикъ. Москва, Неглинный проѣздъ, д. Полякъ. Экспертъ нефтепромышленнаго общества «Мазутъ»..

280. Регель, Карлъ Эдуардовичъ, старшій химикъ Охтенскаго пороховаго завода. Главная химическая лабораторія охтенскаго пороховаго завода.

Реформатскій, Александръ Николаевичъ, приватъ-доцентъ. Москва, университетъ, химическая лабораторія.

Реформатскій, Сергѣй Николаевичъ, профессоръ. Кіевъ, Караваевская, 13.

Ринне, Рудольфъ Густавовичъ, кандидатъ. Центральная лабораторія Министерства Финансовъ. Забалканскій пр., 19.

Рихтеръ, Андрей Александровичъ, лаборантъ. Спб Университетъ Ботаническій Кабинетъ кв. 16.

Ричардсонъ, Василій Романовичъ, окончившій Цюрихскій По-

литехникумъ, химикъ Невской Ниточной мануфактуры. Спб., Калашниковская наб., д. 74, кв. 9.

Розенъ, фонъ, баронъ, Федоръ Федоровичъ, профессоръ. Казань, Университетъ.

Рождественскій, Михаилъ Сергѣевичъ, кандидатъ.

Россолимо, Александръ Ивановичъ. Москва, Скатертный пер., собственный домъ № 34.

Рубцовъ, Петръ Павловичъ, помощникъ завѣдующаго Научно-технической лабораторіей Морского Вѣдомства. Спб., Новая Голландія.

290. Русановъ, Андрей Андреевичъ, инженеръ-технологъ. Спб., химическая лабораторія Техногическаго Института.

Рыбалкинъ, Михаилъ Петровичъ, кандидатъ. Спб., В. О., 8-я линія, д. 17, химическая лабораторія Академіи Наукъ.

Сабанѣевъ, Александръ Павловичъ, профессоръ. Москва, Моховая. Старое зданіе Университета.

Салазкинъ, Сергѣй Сергѣевичъ, докторъ медицины, профессоръ. Спб., Женскій Медицинскій Институтъ.

Сапожниковъ, Алексѣй Васильевичъ, капитанъ, профессоръ Михайловской Артиллерійской Академіи. Спб., химическая лабораторія Михайловской Артиллерійской Академіи.

Селивановъ, Федоръ Федоровичъ, профессоръ. Новая Александрія, Люблинской губ. Институтъ Сельскаго Хозяйства и Лѣсоводства.

Семеновъ, Василій Максимовичъ, профессоръ. Новая Александрія, Институтъ Сельскаго Хозяйства и Лѣсоводства.

Серебряковъ, Сергѣй Дмитріевичъ, кандидатъ. Москва, Ново-Екатерининская больница.

Сиволобовъ, Александръ Васильевичъ, директоръ Мануфактурно-Промышленнаго училища. Лодзь, Петроковской губ.

Сидоренко, Константинъ Викторовичъ, лаборантъ. Москва, Нѣмецкая улица, Техническое училище.

300. Славинскій, Казиміръ Станиславовичъ, лаборантъ. Варшава, Политехническій Институтъ.

Смирновъ, Василій Александровичъ, лаборантъ. Москва, Университетъ, химическая лабораторія.

Смирновъ, Федоръ Васильевичъ, врачъ лаборантъ. Спб., Центральная Лабораторія Министерства Финансовъ, Верейская ул., д. 32, кв. 7.

Соболевъ, Михаилъ Николаевичъ, кандидатъ. Москва, Университетъ, химическая лабораторія.

Созоновъ, Сергѣй Ивановичъ, преподаватель, Спб., Вас. Островъ, 2 линія, д. 19, кв. 1.

Соковнинъ, Николай Николаевичъ, лаборантъ, Спб., Университетъ, Химическая Лабораторія,

Соколовъ, Николай Васильевичъ, профессоръ, Спб., Выборгская сторона, Нижегородская ул., д. 19, кв. 4.

Солонина, Андрей Андреевичъ, штабсъ-капитанъ. Спб., Моховая ул., д. 8 кв. 15.

Солонина, Борисъ Андреевичъ, лаборантъ. Москва, Нѣмецкая ул., И. Техническое Училище.

Солонина, Василій Андреевичъ, профессоръ. Варшава, Маршалковская улица, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

310. Сорокинъ, Василій Ивановичъ, профессоръ. Казань. Университетъ. Лядская улица, д. Лопаткиной.

Софоновъ, Иннокентій Николаевичъ, кандидатъ. Спб., Измайловскій полкъ, 9 рота, д. 15, кв. 8.

Сперанскій, Александръ Васильевичъ. Москва, Поварская, д. Гирша, кв. 56.

Сперанскій, Николай Андреевичъ, инженеръ-технологъ. Спб., Троицкій проспектъ, д. $^{6}/_{7}$, кв. 12.

Стамогло, Федоръ Аристидовичъ, кандидатъ. Одесса, Тираспольская застава, Столбовая ул., 34.

Стаховскій, Ольгердъ Карловичъ, кандидатъ. Тифлисъ, Артиллерійская улица, домъ 15—17.

Степановъ, Алексѣй Ивановичъ, кандидатъ. Спб., Одесская ул., 12.

Степановъ, Николай Александровичъ, кандидатъ.

Стржембошъ, Викторъ Ивановичъ, преподаватель.

Струнке, Юлій Петровичъ, инженеръ-технологъ (постоянный членъ Общества). Одесса, газовый заводъ.

320. Сумотчиковъ, Александръ Ивановичъ, лаборантъ. Кронштадтъ, Доковое Адмиралтейство, Портовая химическая лабораторія.

Суравичъ, Савелій Анисимовичъ, докторъ философіи. Орша, Московской губ., заводъ Выдрица.

Тавилдаровъ, Николай Ивановичъ, профессоръ. Спб., Технологическій Институтъ.

Таланцевъ, Зиновій Михайловичъ, кандидатъ. Ядринъ, Казанской губ., винокуренный заводъ братьевъ Таланцевыхъ.

Тамманъ. Густавъ Андреевичъ, профессоръ. Германія Göttingen.

Танатаръ, Севастьянъ Моисеевичъ, профессоръ. Одесса. Университетъ, химическая лабораторія.

Телетовъ, Иванъ Сергѣевичъ, лаборантъ. Рига, Политехникумъ.

Тепловъ, Михаилъ Николаевичъ. Спб., Владимірская улица, д. Фридерикса.

Тизенгольтъ, Владиміръ Робертовичъ, лаборантъ. Спб., Технологическій Институтъ.

Тимофеевъ, Владиміръ Федоровичъ, профессоръ. Кіевъ, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

330. Тихвинскій, Михаилъ Михайловичъ, профессоръ. Кіевъ, Политехническій Институтъ, лабораторія технологіи органическихъ веществъ.

Тихоновъ, Михаилъ Сергѣевичъ, лаборантъ. Спб., Технологическій Институтъ.

Тихонравовъ, Александръ Ивановичъ, преподаватель горнозаводскаго отдѣла Пермскаго реальнаго училища. Пермь, домъ Благонравова, противъ костела.

Тищенко, Вячеславъ Евгеніевичъ, приватъ-доцентъ. Спб., Университетъ, химическая лабораторія, кв. 31.

Толкачевъ, Сергѣй Анатоліевичъ, лаборантъ. Спб., Университетъ, химическая лабораторія.

Толлочко, Станиславъ Ивановичъ, кандидатъ. Варшава, Университетъ, химическая лабораторія.

Трей, Генрихъ Генриховичъ, адъюнктъ-профессоръ. Рига, Политехническій Институтъ.

Туголѣсовъ, Иванъ Арсеньевичъ. Спб., Фонтанка, Экспедиція заготовленія Государственныхъ бумагъ.

Турбаба, Дмитрій Петровичъ, профессоръ. Томскъ, Технологическій Институтъ.

Фаворскій, Алексѣй Евграфовичъ, профессоръ. Спб., Университетъ, химическая лабораторія, кв. 36.

340. Флавицкій, Флавіанъ Михайловичъ, профессоръ. Казань, Университетъ, химическая лабораторія.

Фокинъ, Сергѣй Алексѣевичъ, лаборантъ. Харьковъ, Технологическій Институтъ.

Франкфуртъ, Соломонъ Львовичъ, приватъ-доцентъ Университета. Кіевъ, лабораторія Земледѣльческаго синдиката, Бульварная, 9.

Хаберкантъ, Ванда Адамовна, docteur ès sciences, chimiste diplomée. Г. Конинъ, Калишской губерніи.

Хардинъ, Дмитрій Андреевичъ, экстраординарный профессоръ. Варшава, Политехническій Институтъ.

Харичковъ, Константинъ Васильевичъ, кандидатъ. Грозный, Терской области, нефтеперегонный заводъ Владикавказской жел. дор.

Хлопинъ, Григорій Виталіевичъ, профессоръ Университета. Юрьевъ (Лифл.), Каштановая аллея, 33.

Холинъ, Николай Сергѣевичъ, кандидатъ. Царское село, Захаржевская ул., соб. домъ 21.

Цвѣтъ, Дмитрій Миліевичъ, врачъ. Ассистентъ при каѳедрѣ общей химіи Имп. Военно-Медицинской Академіи. Спб., Басейная д. 2, кв. 20.

Центнершверъ, Мечеславъ Гавриловичъ, ассистентъ. Рига, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

350. Цухановъ, Николай Николаевичъ, кандидатъ. Москва, Тюфелева Роща, химическій заводъ «Карбонизаторъ».

Цѣликовъ, Иванъ Александровичъ, кандидатъ. Москва, уголъ Палашовскаго и Трехпруднаго переулковъ, д. Цѣликовыхъ.

Чельцовъ, Иванъ Михайловичъ, директоръ Научно-технической лабораторіи Морского Вѣдомства. Спб., Новая Голландія.

Чельцовъ, Петръ Михайловичъ, завѣдующій Портовой лабораторіею. Кронштадтъ, Доковое Адмиралтейство.

Чепинскій, Викентій Викентьевичъ, кандидатъ. Спб., Песочная, д. 41.

Чернай, Николай Александровичъ. Харьковъ, Екатеринославская ул., 42.

Черникъ, Георгій Прокофьевичъ, инженеръ-капитанъ (постоянный членъ Общества). Крѣпость Ивангородъ, Люблинской губ.

Чириковъ, Андрей Дмитріевичъ, профессоръ Университета. Харьковъ, Садовая ул.,, д. 13.

Чичибабинъ, Алексѣй Евгеньевичъ, лаборантъ. Москва, Петровское-Разумовское, Сельскохозяйственный Институтъ.

Чичкинъ, Алексѣй Васильевичъ, врачъ. Москва, Воздвиженка, д. Россійскаго страховаго Общества, кв. 37.

360. Чугаевъ, Левъ Александровичъ, прив.-доцентъ Бактеріологическаго Института Университета. Москва.

Шалфеевъ, Михаилъ Ивановичъ, профессоръ. Варшава, Университетъ, лабораторія медицинской химіи.

Шапошниковъ, Василій Гавриловичъ, лаборантъ. Спб., Технологическій Институтъ, химическая лабораторія.

Шапошниковъ, Владиміръ Георгіевичъ, профессоръ. Кіевъ, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Шавринъ, Василій Васильевичъ, ассистентъ. Москва, Долгоруковская, д. Михайловой.

Шестаковъ, Петръ Ивановичъ, docteur ès sciences. Спб., Лиговка, д. 289.

Шидловскій, Францъ Ивановичъ, докторъ медицины, завѣдующій лабораторіей Западно-Сибирской желѣзной дороги. Омскъ.

Шиловъ, Николай Александровичъ, кандидатъ Университета.

Шиндельмейзеръ, Иванъ Вильгельмовичъ, магистръ фармаціи. Юрьевъ, Петербургская ул., 44.

Шишковъ, Леонъ Николаевичъ, профессоръ (постоянный членъ Общества).

370. Шкателовъ, Владиміръ Викторовичъ, профессоръ. Новая Александрія, Сельскохозяйственный Институтъ.

Шмеллингъ, Левъ Николаевичъ, кандидатъ. Спб., Полюстрово, Лаковый заводъ.

Шмидтъ, Густавъ Августовичъ. Спб., Колпинская улица, д. 7.

Шредеръ, Иванъ Федоровичъ, профессоръ. Спб., В. О., 21 линія, Горный Институтъ.

Шуляченко, Алексѣй Романовичъ, профессоръ Инженерной Академіи. Спб., Инженерная, д. 7, кв. 18.

Щавинскій, Василій Александровичъ, окончившій Цюрихскій Политехникумъ.

Щербаковъ, Александръ Николаевичъ, приватъ-доцентъ. Казань Булакъ, д. Калягина.

Щербаковъ, Михаилъ Федоровичъ, химикъ-винодѣлъ. Кишиневъ, училище винодѣлія.

Энденъ, Вѣра Дмитріевна, оконч. Высшіе Женскіе Курсы. Спб. В. О., 10 л., 31.

Эйхвальдъ, Владиміръ Юльевичъ, лаборантъ. Спб., Женскій Медицинскій Институтъ. Архіерейская, 6.

380. Явейнъ, Людвигъ Юльевичъ, преподаватель Технологическаго Института. Спб., Можайская, д. 3, кв. 3.

Яковкинъ, Александръ Александровичъ, профессоръ. Спб., Технологическій Институтъ.

Яковлевъ, Владиміръ Анатоліевичъ, химикъ Обуховскаго Сталелитейнаго Завода. Спб., Шлиссельб. пр., село Александровское.

Якубовскій, Казиміръ Леонардовичъ. Кіевъ, химическая лабораторія Юго-Западныхъ ж. дор. Безаковская ул., д. Фальберга.

Янечекъ, Густавъ, профессоръ (Prof. Dr. Gustav Janeček, Zagreb (Agram), Oesterreich, Universität, chem. Institut).

Янкелевичъ, Борисъ Абрамовичъ, диплом. химикъ. Спб., Боровая, д. 86.

Ярковскій, Владиславъ Ивановичъ, лаборантъ Спб. Технологическаго Института.

Ярошенко, Александръ Архиповичъ, преподаватель Горецкаго земледѣльческаго училища. Горки, Могилевской губ.

Ястребовъ, Илларіонъ Константиновичъ, начальникъ мелинитовой мастерской Охтенскаго Пороховаго завода. Спб., Пороховые.

389. Яцуковичъ, Николай Клементьевичъ, профессоръ (пост. членъ Общества). Ялта, Тавр. губ., Массандровская улица, собственный домъ.

ОТДѢЛЕНІЕ ФИЗИКИ.

Почетный Предсѣдатель Отдѣленія и Совѣта: Ѳедоръ Ѳомичъ Петрушевскій.

Предсѣдатель Отдѣленія и Совѣта: Николай Григорьевичъ Егоровъ.

Совѣтъ Отдѣленія Физики:

Товарищъ Предсѣдателя: Дмитрій Константиновичъ Бобылевъ.

Дѣлопроизводитель: Владиміръ Ѳедоровичъ Миткевичъ.

Товарищъ дѣлопроизводителя: Александръ Антоновичъ Добіашъ.

Казначей: Владиміръ Владиміровичъ Лермантовъ.

Редакторъ: Николай Александровичъ Булгаковъ.

Библіотекарь: Сергѣй Ивановичъ Покровскій.

Геннадій Андреевичъ Любославскій.

Александръ Ивановичъ Воейковъ.

Ѳедоръ Никифоровичъ Шведовъ.

Александръ Степановичъ Степановъ.

Помощникъ редактора: Евгеній Александровичъ Роговскій.

Ревизіонная коммиссія:

Александръ Степановичъ Поповъ.
Александръ Лукичъ Соколовскій.
Орестъ Даніиловичъ Хвольсонъ.

СПИСОКЪ ЧЛЕНОВЪ.

Почетные члены:

Петрушевскій, Ѳедоръ Ѳомичъ, профессоръ. В. О., 7-я линія, д. 30, кв. 6.

Менделѣевъ, Дмитрій Ивановичъ, профессоръ, Забалканскій пр., д. 19.

Непремѣнный членъ.

Президентъ французскаго физическаго общества въ Парижѣ.

Пожизненные члены:

Базилевскій, Викторъ Ивановичъ. Спб., Петербургская сторона, у Самсоніевскаго моста, собственный домъ.

Вальрондъ, Петръ Павловичъ. Спб., В. О., 14-я линія, д. 1.

Вейнбергъ, Борисъ Петровичъ, прив.-доц. Новороссійскаго Университета. Одесса, Университетъ.

Вучиховскій, Левъ Германовичъ, кандидатъ университета. Спб., Екатерингофскій просп., д. 33.

Георгіевскій, Александръ Николаевичъ. Спб., Шпалерная ул., д. 33, кв. 3.

Коломійцевъ, Николай Павловичъ, кандидатъ Университета. Алушта, Таврической губ., собств. д.

Ледневъ, Петръ Алексѣевичъ, г. Сызрань.

Лермантовъ, Владиміръ Владиміровичъ, приватъ-доцентъ Спб. Университета. Спб., Екатерингофскій просп., д. 63.

Макаровъ, Степанъ Осиповичъ, Вице-адмиралъ. Г. Кронштадтъ.

Роговскій, Евгеній Александровичъ, преподаватель Введенской гимназіи. В. О. 14-я линія, д. 23, кв. 12.

Селивановъ, Дмитрій Ѳедоровичъ, докторъ математики. Спб., Фонтанка д. 116, кв. 16.

Совѣтовъ, Сергѣй Александровичъ. Лаборантъ кабинета Физической Географіи. Спб., В. О., Малый просп., д. 14, кв. 4.

Траутфеттеръ, Рудольфъ Гугоновичъ. Спб., Забалканскій пр., д. 19.

Флоренсовъ, Владиміръ Яковлевичъ. Профессоръ Института Гражданскихъ Инженеровъ. Спб., Загородный пр., д. 68, кв. 10.

Чацкинъ, Василій Андреевичъ. Спб., Выборгская сторона, Симбирская ул., д. 12.

Якимовъ, Александръ Ивановичъ. Помощникъ редактора въ кодификаціонномъ Отдѣлѣ Государственнаго Совѣта. Спб., Литейный пр., д. 51.

Члены Отдѣленія городскіе:

Агафоновъ, Валеріанъ Константиновичъ. Сосновка, Политехническій Институтъ, химическая лабораторія.

Азарьевъ, Николай Николаевичъ. В. О., 19 линія, д. 16.

Аѳанасьевъ, Аполлонъ Павловичъ. Препод. Ларинской гимназіи В. О., 3-я линія, д. 50, кв. 6.

Бажинъ, Александръ Николаевичъ. Преподаватель гимназіи Человѣколюбиваго Общества. Садовая, д. 123.

Бейеръ, Анатолій Аполлоновичъ. Репетиторъ Константинновскаго Артиллерійскаго училища.

Блумбахъ, Ѳедоръ Ивановичъ. Инспекторъ Главной Палаты Мѣръ и Вѣсовъ. Забалканскій, д. 19.

Бобылевъ, Дмитрій Константиновичъ. Профессоръ Университета. В. О., Средній пр., д. 16, кв. 6.

Богаевскій, Леонидъ Григорьевичъ. Проф. Технологическаго Института. Измайловскій полкъ, 12 рота, д. 13, кв. 8.

Боргманъ, Иванъ Ивановичъ. Профессоръ Спб. Университета. Физическій Институтъ.

Борисовъ, Александръ Александровичъ. Литейный пр., д. 56.

Брандтъ, Александръ Андреевичъ. Проф. Института Инженеровъ путей сообщенія. Спасская ул., д. 16.

Брянскій, Николай Аполлинаріевичъ. Гродненскій пер., д. 7, кв. 70.

Булгаковъ, Николай Александровичъ. Приватъ-доцентъ Университета. Тучкова набережная, д. 12, кв. 24.

Воейковъ, Александръ Ивановичъ. Проф. Университета. Лиговская, д. 3, кв. 12.

Вознесенскій, Николай Николаевичъ. Фонтанка, д. 146, кв. 5.

Гезехусъ, Николай Александровичъ. Проф. Технологическаго Института. Технологическій Институтъ.

Георгіевскій, Николай Николаевичъ. Технологическій Институтъ.

Гиммельманъ, Преподават. 2-го реальнаго училища. Заротная, д. 19.

Голицынъ, князь, Борисъ Борисовичъ. Академикъ. Фонтанка, д. 144.

Головинъ, Харлампій Сергѣевичъ. Попечитель Спб. Учебнаго Округа.

Добіашъ, Александръ Антоновичъ. Лаборантъ Университета. Физическій Институтъ.

Дрентельнъ, Николай Сергѣевичъ. Препод. Александровскаго Кадетскаго корпуса. Фонтанка, д. 18, кв. 10.

Дурдинъ, Николай Дмитріевичъ. Малая Итальянская, д. 28, кв. 13.

Егоровъ, Николай Григорьевичъ. Помощникъ Управляющаго Главной Палатой Мѣръ и Вѣсовъ. Забалканскій, д. 19.

Забудскій, Николай Александровичъ. Знаменская, д. 20. кв. 6.

Зубаревъ, Борисъ Иннокентіевичъ. Лаборантъ Электротехническаго Института. Вас. Остр., Николаевск. набер., д. 5, кв. 9.

Игнатовскій, Владиміръ Сергѣевичъ. Лаборантъ Университета. Физическій Институтъ.

Индриксонъ, Ѳедоръ Николаевичъ. Лаборантъ Университета. Физическій Институтъ.

Каратѣевъ, Шт.-капит. артиллерійской бригады, Захарьевская, д. 10, кв. 19.

Кашерининова, Варвара Александровна. Садовая, 128.

Ковалевскій, Степанъ Ивановичъ. Преподаватель 1-го реальнаго училища. В. О. 10 линія, д. 11, кв. 9.

Ковальскій, Яковъ Игнатьевичъ. Преподаватель физики. Торговая, д. 2, кв. 31.

Корольковъ, Алексѣй Львовичъ. Проф. Михайловской Артиллерійской Академіи. Выб. Сторона, Михайловская Артиллерійская Академія.

Котурницкій, Павелъ Васильевичъ. Проф. Технологическаго Института. Фонтанка, д. 183, кв. 13.

Крыловъ, Алексѣй Николаевичъ. Проф. Морской Академіи. Петерб. Стор., Звѣринская, д. 6—8, кв. 8.

Купреяновъ, Дмитрій Александровичъ. Репет. Михайловской Артилл. Академіи. Михайл. Артилл. Академія.

Кусковъ, Павелъ Платоновичъ. Улица Глинки, д. 6, кв. 30.

Лебедевъ, Иванъ Александровичъ. Инспекторъ Главной Палаты Мѣръ и Вѣсовъ. Забалканскій пр., д. 19.

Лебединскій, Владиміръ Константиновичъ. Преподаватель Николаевскаго училища. Пантелеймонская, д. 5, кв. 24.

Лопухинъ, Евгеній Борисовичъ. Преподаватель 3-й гимназіи. Звенигородская, д. 22.

Любославскій, Геннадій Андреевичъ. Лѣсной Институтъ, кв. 7.

Мазюкевичъ, Андрей Ивановичъ. Преподав. гимназіи Импер. Человѣколюб. Общества. Екатерингофскій пр., д. 15, кв. 4.

Макситовъ, Константинъ Фроловичъ. Главное Артиллерійское Управленіе.

Мещерскій, Иванъ Всеволодовичъ. Профессоръ Университета. В. О., 5 линія, д. 4, кв. 25.

Митkевичъ, Владиміръ Федоровичъ. Лаборантъ Горнаго Института. Горный Институтъ.

Мусселіусъ, Вильгельмъ Робертовичъ. Инженеръ. Торговая ул., д. 13, кв. 2.

Нелюбовъ, Валеріанъ Николаевичъ. Технологическій Институтъ.

Николаевъ, Владиміръ Васильевичъ. Преподаватель Павловскаго военнаго училища. Петерб. Стор., Павловское военное училище, кв. 3.

Орловъ, Николай Алексѣевичъ. Военно-Медицинская Академія. Физическая лабораторія.

Покровскій, Сергѣй Ивановичъ. Преподаватель физики. В. О., 6 линія, д. 17, кв. 19.

Полеранскій, Александръ Николаевичъ. Заротная ул., д. 20, кв. 16.

Поповъ, Александръ Степановичъ. Профессоръ Электротехническаго Института. В. О., Кадетская линія, 31—14, кв. 8.

Поповъ, Николай Васильевичъ. Шпалерная ул., 34, кв. 59.

Рождественскій, Дмитрій Сергѣевичъ. Ивановская, д. 20, кв. 14.

Розенбергъ, Валентинъ Львовичъ. Преподаватель физики. Галерная ул., д. 30, кв. 10.

Розингъ, Борисъ Львовичъ. Преподав. Констант. Артилл. училища. Николаевская ул., д. 61, кв. 18.

Рыкачевъ, Михаилъ Александровичъ. Директоръ Главн. Физич. Обсерваторіи. В. О., 10 линія, д. 31, кв. 6.

Сердобинская, Анна Елисѣевна. Препод. Высшихъ Женскихъ Курсовъ. В. О., 3 линія, д. 58, кв. 25.

Скобельцынъ, Владиміръ Владиміровичъ. Професс. Политехническаго Института. Сосновка, Политехническій Институтъ.

Скржинскій, Чеславъ Кипріяновичъ. Николаевская набережная, д. 13—4.

Соколовскій, Александръ Лукичъ. Моховая ул., д. 22, кв. 24.

Сокольскій, Николай Михайловичъ. Малая Охта. Маріинская ул., д. 19.

Сонинъ, Николай Яковлевичъ. Академикъ. Англійскій пр., д. 38.

Станевичъ, Левъ Ивановичъ, В. О., 6 линія, д. 17, кв. 24.

Тепловъ, Михаилъ Николаевичъ. Инженеръ. Владимірская ул., д. 13, кв. 7.

Терешинъ, Сергѣй Яковлевичъ. Профессоръ Военно-Медицинской Академіи. Николаевская ул., д. 40.

Усатый, Семенъ Николаевичъ. Лаборантъ Политехн. Института. Сосновка. Политехническій Институтъ.

Фанъ-деръ-Флитъ, Петръ Петровичъ. Вас. Остр., 6 линія, д. 33.

Фанъ-деръ-Флитъ, Александръ Петровичъ.

Филипповъ, Владиміръ Михайловичъ. Лаборантъ Политехническаго Института. Сосновка. Политехническій Институтъ.

Форшъ, Эдуардъ Эдуардовичъ. Преподаватель физики. В. О., 10 линія, д. 15, кв. 18.

Фроловъ, Петръ Петровичъ. Инспекторъ классовъ 2-го Кадетскаго корпуса. 2-й кадетскій Корпусъ.

Хвольсонъ, Орестъ Даніиловичъ. Профессоръ Университета. Физическій Институтъ.

Цинзерлингъ, Дмитрій Петровичъ. Инспекторъ гимназіи и реальнаго училища Гуревича. 9-я Рождественская, д. 22, кв. 22.

Цитовичъ, Эрастъ Платоновичъ. Преподаватель 7-й гимназіи. Суворовскій пр., д. 21, кв. 11.

Червенъ-Водали, Александръ Александровичъ.

Шателенъ, Михаилъ Андреевичъ. Профессоръ Политехническаго Института. Сосновка, Политехническій Институтъ.

Юхницкій, Фаддей Яковлевичъ. Преподаватель Военной Электротехнической школы.

Члены Отдѣленія иногородніе:

Бернацкій, Викторъ Адольфовичъ. Проф. Политехнич. Института въ Варшавѣ. Физическая Лабораторія.

Величковскій, Анатолій Порфирьевичъ. Москва, Техническое училище.

Вернадскій. Владиміръ Ивановичъ. Москва. Университетъ. Минералогическій Каб. Борисоглѣбскій пер., д. Писемскаго.

Галанинъ, Валеріанъ Николаевичъ. Инспекторъ Барнаульскаго реальнаго училища. Барнаулъ.

Гершунъ, Александръ Львовичъ. Проф. Артиллерійск. классовъ. Кронштадтъ, Широкая ул. д. 15.

Давыдовскій, Василій Федоровичъ. Москва, Остоженка. Варваринск. Общ., кв. 56.

Егоровъ, Сергѣй Григорьевичъ. Томскъ. Директоръ Коммерческаго училища.

Жуковскій, Николай Егоровичъ. Профессоръ. Москва. Университетъ.

Зиловъ, Петръ Алексѣевичъ. Профессоръ. Варшава, Іерусалимская ул., д. 31.

Капустинъ, Федоръ Яковлевичъ. Проф. Томскаго Университета. Томскъ.

Косоноговъ, Іосифъ Іосифовичъ. Кіевъ, Караваевская улица. д. 14.

Кастеринъ, Николай Петровичъ. Приватъ-доц. Московскаго Университета. Москва. Университетъ.

Коринескій, Евгеній Львовичъ. Завѣд. мастерской телегр. безъ провод. Кронштадтскаго порта.

Кудрицкій, Михаилъ Петровичъ. Преподаватель Житомірской 1-й мужской гимназіи.

Лашынинъ, Константинъ Константиновичъ. Инженеръ-электрикъ, Царское Село, Церковная ул., д. 20.

Михельсонъ, Владиміръ Александровичъ. Проф. Сельскохозяйств. Института. Москва. Петровское-Разумовское.

Мусселіусъ, Максимиліанъ Робертовичъ. Царское Село, Бульварная ул., д. Садовскаго.

Мышкинъ, Николай Павловичъ. Проф. Сельскохозяйст. Института. Новая Александрія.

Наркевичъ-Іодко, директоръ собств. метеорол. обсерв. Минская губ., почтовая станція Узда.

Петровскій, Алексѣй Алексѣевичъ. Преподав. Минныхъ классовъ. Кронштадтъ. Минные классы.

Погорѣлко, Александръ Константиновичъ. Городской голова. Харьковъ.

Преображенскій, Петръ Васильевичъ. Прив.-доц. Московскаго Университета.

Рыбкинъ. Петръ Николаевичъ. Преподав. Кронштадтск. Артилл. и Минныхъ классовъ. Кронштадтъ, Минные классы.

Садовскій, Александръ Ивановичъ. Профессоръ Юрьевскаго Университета. Юрьевъ.

Сегель, Михаилъ Соломоновичъ. Рига. Политехникумъ.

Спицинъ, Александръ Александровичъ. Электротехникъ. Москва, М. Знаменская ул., д. кн. Оболенской.

Соколовъ, Алексѣй Петровичъ. Профессоръ Университета. Москва. Малая Никитская ул., д. Ананьевой.

Степановъ, Александръ Степановичъ. Кронштадтъ, Бочарная ул., д. Марковой, кв. 20.

Степановъ, Сергѣй Николаевичъ. Таганрогъ.

Умовъ, Николай Алексѣевичъ. Профессоръ Университета. Москва. Университетъ.

Хмоловскій, Александръ Николаевичъ. Директоръ Новгородскаго корпуса. Новгородъ, Петербургская ул., д. Пущина.

Шведовъ, Федоръ Никифоровичъ. Ректоръ Новороссійскаго Университета. Одесса. Университетъ.

Шимковъ, Андрей Петровичъ. Профессоръ Университета. Харьковъ. Университетъ.

Шипчинскій, Валеріанъ Валеріановичъ. Наблюдатель Константиновской Магнитной Обсерваторіи. Павловскъ.

Щегляевъ, Владиміръ Сергѣевичъ. Профессоръ Техническаго училища. Москва, Малый Успенскій пер., д. Абрикосовой.

Эйхенвальдъ, Александръ Александровичъ. Профессоръ Инженернаго училища. Москва.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

Изъ химической лабораторіи при заводахъ т. д. „А. М. Жуковъ".

О строеніи оксистеариновыхъ кислотъ.

А. А. Жукова и П. И. Шестакова.

Вопросъ о строеніи оксистеариновыхъ кислотъ, т. е. въ частности о положеніи оксигруппы въ углеродной цѣпи, тѣсно связанъ съ вопросомъ о строеніи олеиновой кислоты, такъ какъ всѣ до сихъ поръ извѣстныя оксикислоты получаются тѣмъ или инымъ способомъ изъ олеиновой кислоты. Можно сказать даже болѣе,— до послѣдняго времени заключаютъ о положеніи двойной связи въ олеиновой кислотѣ на основаніи свойствъ оксистеариновыхъ кислотъ. Этотъ вопросъ рѣшается слѣдующимъ образомъ: изъ оксикислотъ, получаемыхъ непосредственно изъ олеиновой кислоты, одна неизвѣстна въ свободномъ состояніи, а лишь въ видѣ ангидридообразнаго соединенія, которому придаютъ строеніе лактона, и такимъ образомъ оксикислота, отвѣчающая этому послѣднему, опредѣляется какъ γ-кислота. Другая оксикислота, также получаемая изъ олеиновой, при перегонкѣ легко выдѣляетъ воду и даетъ непредѣльныя кислоты, и такимъ образомъ опредѣляется, какъ β-кислота. Изъ этихъ данныхъ выводится, что двойная связь въ олеиновой кислотѣ находится въ β-γ положеніи. Оксикислота, получаемая изъ изоолеиновой кислоты, при перегонкѣ почти не выдѣляетъ воды, такъ что по своимъ свойствамъ подходитъ къ α-оксикислотѣ. Если придать ей такое строеніе, то для изоолеиновой кислоты двойная связь опредѣлится положеніемъ α-β, что съ другой стороны объясняетъ ея полученіе при перегонкѣ β-оксистеариновой кислоты.

Такимъ образомъ свойства оксистеариновыхъ кислотъ опредѣляютъ съ одной стороны ихъ строеніе, какъ α, β и γ-кислотъ, а съ другой—позволяютъ сдѣлать заключеніе о мѣстѣ двойной связи для олеиновой кислоты — въ β-γ-положеніи, для изоолеиновой — въ α—β.

Полученіе при сплавленіи олеиновой кислоты съ ѣдкимъ кали уксусной и пальмитиновой кислотъ тоже не противорѣчитъ этимъ взглядамъ, такъ какъ извѣстны случаи перемѣщенія двойной связи подъ вліяніемъ щелочи и высокой температуры.

Всѣ эти воззрѣнія на строеніе олеиновой, изоолеиновой и оксистеариновыхъ кислотъ, казалось, совершенно ясно и опредѣленно объясняли всѣ свойства и взаимныя отношенія этихъ соединеній. Но въ послѣднее время появился цѣлый рядъ работъ, стремящихся доказать, что въ олеиновой кислотѣ двойная связь помѣщается не въ концѣ углеродной цѣпи, а въ срединѣ, именно между 9 и 10 углеродными атомами.

Рядомъ изслѣдованій, произведенныхъ въ лабораторіи Либермана, съ несомнѣнностью доказывается, что такое симметрическое строеніе олеиновой кислоты должно считаться вполнѣ установленнымъ. Эти работы въ особенности пріобрѣтаютъ значеніе въ томъ отношеніи, что въ нихъ заключенія о строеніи основаны на полученіи и изученіи продуктовъ превращеній и расщепленій изслѣдуемыхъ соединеній, а не выводятся на основаніи болѣе или менѣе неопредѣленныхъ свойствъ этихъ соединеній.

Необходимо упомянуть, что уже давно [1]) на основаніи продуктовъ окисленія можно было заключить о положеніи двойной связи въ олеиновой кислотѣ въ срединѣ углеродной цѣпи. Произведенные въ послѣднее время опыты непосредственнаго окисленія олеиновой и элаидиновой кислотъ Эдмедомъ [2]) и количественное опредѣленіе продуктовъ окисленія подтвердило эти данныя.

Если такимъ образомъ вопросъ о положеніи двойной связи въ олеиновой кислотѣ нужно считать въ настоящее время окончательно рѣшеннымъ въ пользу ея центральнаго положенія въ углеродной цѣпи, то самъ собою возникаетъ другой вопросъ,—какъ примирить существующія воззрѣнія на строеніе оксистеариновыхъ кислотъ съ этимъ положеніемъ двойной связи въ олеиновой кислотѣ.

Какъ указано, главнымъ критеріемъ для опредѣленія строенія оксистеариновыхъ кислотъ было до сихъ поръ ихъ отношеніе къ нагрѣванію и перегонкѣ. Однако, работы Фиттига [3]) ясно показываютъ, что выдѣленіе воды при нагрѣваніи происходитъ какъ при α, такъ и при β-оксикислотахъ и представляетъ, во всякомъ случаѣ, настолько неопредѣленный признакъ, что недостаточно имъ однимъ руководствоваться для сужденія о положеніи оксигруппы.

---

[1]) O. Overbeck. Lieb. Ann. 140, 72; L. Limpach. Lieb. Ann. 190, 294.
[2]) J. Chem. Soc. 73, 627.
[3]) Lieb. Ann. 283, 60.

Повидимому, только въ этой неопредѣленности признаковъ, по которымъ судили о строеніи этихъ кислотъ, и заключается главная причина того, что до послѣдняго времени разными изслѣдователями однимъ тѣмъ же оксистеариновымъ кислотамъ приписывается строеніе то α, то β-кислотъ [1]).

Такимъ образомъ вопросъ о строеніи оксистеариновыхъ кислотъ оставался открытымъ, и необходимо было выяснить положеніе въ нихъ оксигруппы при помощи какого либо болѣе надежнаго метода. Для этого нами былъ выбранъ слѣдующій путь.

Осторожнымъ окисленіемъ оксистеариновыхъ кислотъ удается превратить большую часть ихъ въ соотвѣтственныя кетокислоты; строеніе же этихъ послѣднихъ выводится либо путемъ сравненія съ извѣстными кетостеариновыми кислотами, либо — въ случаѣ, если таковыя неизвѣстны — путемъ слѣдующихъ послѣдовательныхъ превращеній, съ успѣхомъ примѣненныхъ ранѣе Либерманомъ для рѣшенія подобныхъ же вопросовъ:

Изслѣдуемая кетокислота превращается въ соотвѣтственный эксимъ, являющійся въ двухъ изомерныхъ формахъ; нагрѣваніе полученнаго оксима съ крѣпкой сѣрной кислотой вызываетъ въ немъ такъ называемую Бекманновскую перегруппировку и соотвѣтственно двумъ изомерамъ оксима приводитъ къ образованію двухъ изомерныхъ замѣщенныхъ амидовъ; эти послѣдніе съ дымящей соляной кислотой въ запаянной трубкѣ расщепляются нагрѣваніемъ до 180° и даютъ четыре продукта: одноосновную кислоту, аминокислоту, аминъ и двухосновную кислоту, которые могутъ быть легко раздѣлены. Всѣ эти превращенія выражаются слѣдующей схемой:

Исходная кетостеариновая кислота.

$$R.CO(CH_2)_n.COOH$$

Изомерные оксимы.

$$\left\{\begin{array}{l} R.\ C.(CH_2)_n.COOH \\ \quad\ \| \\ \quad\ N.OH \\ R.\ C.(CH_2)_n.COOH \\ \quad\ \| \\ OH.N \end{array}\right.$$

Замѣщенные амиды. [получаемые Бекмановской перегруппировкой].

$$\left\{\begin{array}{l} R.\ CO.NH.(CH_2)_n.COOH \\ R.\ NH.CO.(CH_2)_n.COOH \end{array}\right.$$

---

[1]) А. Зайцевъ, Ж. Р. Х. О. 18. 328. A. Geitel. Journ. f. pr. Ch. 37, 81.

*

Продукты расщепленія.

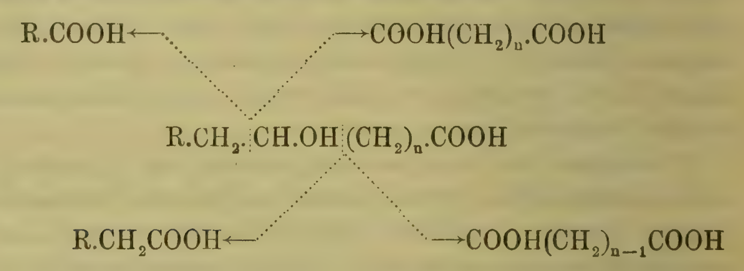
$R.\ NH. \begin{cases} CO.(CH_2)_n.COOH \\ OH \end{cases}$ … H

аминъ — двухосновная кислота

$R.\ CO \begin{cases} NH.(CH_2)_n.COOH \\ H \end{cases}$ … OH

одноосновная кислота — аминокислота

Съ другой стороны продукты непосредственнаго окисленія оксистеариновыхъ кислотъ даютъ возможность сдѣлать заключенія о ихъ строеніи. Исходя изъ того положенія, что при энергичномъ окисленіи оксикислотъ съ нормальной цѣпью разрывъ послѣдней происходитъ по мѣсту углероднаго атома, содержащаго гидроксильную группу, въ результатѣ могутъ образоваться четыре кислоты:



Такъ какъ образующіяся при окисленіи одноосновныя кислоты раздѣлить и получить въ чистомъ видѣ трудно, то мы ограничивались только опредѣленіемъ двухосновныхъ кислотъ. Какъ видно изъ вышеприведенной схемы, положеніе гидроксила въ оксикислотѣ опредѣляется наивысшей изъ полученныхъ двухосновныхъ кислотъ.

Такимъ образомъ нами были изслѣдованы три наиболѣе извѣстныя оксистеариновыя кислоты: 1) оксистеариновая кислота, получаемая изъ сульфо или іодопроизводныхъ олеиновой кислоты, съ температурой плавленія по Зайцеву [1]) 83° — 85°; обыкновенно ей придаютъ строеніе β-кислоты. 2) Оксистеариновая кислота, получаемая изъ изоолеиновой кислоты съ т. пл. 84° — 85°. Отличается отъ предыдущей большей растворимостью въ спиртѣ; ей придаютъ двоякое строеніе: Зайцевъ [2])—α-кислоты, Гейтель β-кислоты [3]). 3) Ангидридъ оксистеариновой кислоты, получаемый дѣйствіемъ сѣрной кислоты или хлористаго цинка на олеиновую кислоту, съ т. пл. 47°—48° (Гейтель) и 51°—52° (Бенедиктъ); ему придаютъ строеніе γ-стеаролактона.

Подвергая названныя оксикислоты окисленію и опредѣляя строе-

[1]) Ж. Р. Х. О. 18, 328.

[2]) Ж. Р. Х. О. 20, 388.

[3]) Jour. f. pr. Ch. 37, 53.

ніе полученныхъ продуктовъ, какъ подробно изложено ниже, мы пришли къ слѣдующимъ выводамъ относительно положенія окси-группы въ углеродной цѣпи этихъ оксикислотъ:

β-оксистеариновая кислота была опредѣлена, какъ 1—10 окси-стеариновая кислота; α-оксикислота — какъ 1—11 оксистеариновая к.; и только для γ-стеаролактона дѣйствительно подтвердилось придаваемое ему строеніе.

Такимъ образомъ строеніе α и β-оксистеариновыхъ кислотъ оказалось вполнѣ согласующимся съ новѣйшимъ воззрѣніемъ на положеніе двойной связи въ олеиновой кислотѣ. Съ другой стороны найденное положеніе оксигруппы для α-оксистеариновой кислоты, получаемой изъ изоолеиновой к., опредѣляетъ въ свою очередь положеніе двойной связи въ изоолеиновой кислотѣ между 10 и 11-мъ углеродными атомами, что также подтверждается ея образованіемъ изъ 1—10 оксистеариновой кислоты. При этомъ не лишне замѣтить, что этимъ объясняется, и тотъ фактъ, что полученная К. Геллемъ [1]) и I. Садомскимъ черезъ бромированіе стеариновой кислоты и отщепленіе брома щелочью оксистеариновая кислота, которую онъ разсматривалъ какъ α-оксикислоту, отличается по своимъ свойствамъ отъ α-оксикислоты Зайцева и Гейтеля. Кромѣ того при этомъ воззрѣніи становится понятнымъ, почему ни одна изъ извѣстныхъ диоксистеариновыхъ кислотъ, полученныхъ изъ олеиновой, элаидиновой и изоолеиновой кислотъ не даетъ соотвѣтствующихъ лактоновъ.

Единственнымъ фактомъ, требующимъ дальнѣйшихъ изслѣдованій и объясненій, является нѣсколько неожиданное образованіе изъ олеиновой кислоты γ-стеаролактона; полученіе его нагрѣваніемъ при высокой температурѣ съ $ZnCl_2$ до извѣстной степени можетъ быть объяснено перемѣщеніемъ двойной связи. Но полученіе его дѣйствіемъ H_2SO_4 на холоду едвали допускаетъ подобное объясненіе.

Нами предпринято изслѣдованіе этого интереснаго вопроса, объ окончательныхъ результатахъ котораго надѣемся сообщить въ непродолжительномъ времени. Во всякомъ случаѣ мы можемъ замѣтить, что при допущеніи спиральнаго расположенія углеродной цѣпи въ пространствѣ явленіе это легко привести въ связь съ изомеризаціей β-γ и γ-δ непредѣльныхъ кислотъ въ соотвѣтствующіе лактоны, подробно изслѣдованной Фиттигомъ [2]).

Въ заключеніе приводимъ таблицу, показывающую взаимную связь всѣхъ изслѣдованныхъ нами кислотъ.

---

[1]) Ber. 24, 2391.

[2]) Lieb. Ann. 283, 60.

$C_8H_{17}CH = CH.C_7H_{14}.COOH$
(олеиновая к.).

I. $C_8H_{17}CH.OH.C_8H_{16}.COOH$
(1-10 оксистеариновая к.)

- $C_8H_{17}.CO.C_8H_{16}.COOH$ (1-10 кетостеарин. к.) → $C_8H_{17}.CNOH.C_8H_{16}.COOH$ (оксимъ 1-10 кетостеар. к.)
  - $[C_8H_{17}.CO.NH.C_8H_{16}.COOH]$ → $C_8H_{17}.COOH$; (пеларгоновая кислота). $NH_2.C_8H_{16}.COOH$ (аминопеларгоновая кислота).
  - $[C_8H_{17}.NH.CO.C_8H_{16}.COOH]$ → $C_8H_{17}NH_2$; (октиламинъ). | $COOH.C_8H_{16}.COOH$ (себациновая к.).
- $COOH(CH_2)_7.COOH$ / $COOH(CH_2)_8.COOH$
- $C_7H_{15}.CH{=}CH.C_8H_{16}.COOH$ (изоолеиновая кислота)
  - $C_7H_{15}.CH.OH.C_9H_{18}.COOH$ (1-11 оксистеаринов. к.)
  - $[C_7H_{15}CHBr.CHBrC_8H_{16}.COOH]$ (изодибромстеарин. к.). $[C_7H_{15}.C{\equiv}C.C_8H_{16}.COOH]$ (изостеароловая к.)
    - $C_7H_{15}.CO.C_9H_{16}.COOH$ (1-11 кетостеар. к.) → $COOH(CH_2)_8.COOH$ (себациновая к.) / $COOH(CH_2)_9.COOH$ (нонометилендикарб. к.)

II. $[C_{14}H_{29}.CH.OH.C_2H_4.COOH]$
(1-4 оксистеариновая к.).

$C_{14}H_{29}.CH(CH_2)_2.CO$ (кольцо через O)
(γ-стеаролактонъ).

↓

$C_{14}H_{29}.CO.C_2H_4.COOH$
(1-4 кетостеариновая к.).

↓

$C_{14}H_{29}.CNOH.C_2H_4.COOH$
(оксимъ 1-4 кетостеар. к.).

↓

$C_{14}H_{29}NH.CO.C_2H_4.COOH$
(тетрадециламидоянтарная к.).

→ $C_{14}H_{29}.NH_2$ (тетрадециламинъ). $C_2H_4(COOH)_2$ (янтарная к.).

[ ] обозначаетъ переходныя соединенія, не выдѣленныя въ чистомъ видѣ.

1-10 оксистеариновая кислота $CH_3(CH_2)_7CH.OH(CH_2)_8.COOH$.

Кислота эта впервые была получена Фреми и подробно изслѣдована А. Сабанѣевымъ [1]) и А. Зайцевымъ [2]), разсматривавшими ее, какъ β-оксистеариновую кислоту, и А. Гейтелемъ [3]), который предполагалъ, что въ ней гидроксильная группа находится въ α-положеніи. Для приготовленія ея мы пользовались съ небольшими уклоненіями указаніями названныхъ авторовъ. Олеиновая кислота смѣшивалась при охлажденіи съ теоретическимъ количествомъ (около 35%) крѣпкой сѣрной кислоты (66° Б.); смѣсь черезъ нѣкоторое время выливалась въ двойное по объему количество воды, перемѣшивалась и оставлялась въ покоѣ. При этомъ происходило раздѣленіе ея на два слоя, изъ которыхъ нижній, содержащій сѣрную кислоту, удалялся, а остатокъ растворялся въ водѣ и подвергался кипяченію струей пара до полнаго разложенія сульфопроизводныхъ. Для увеличенія выхода слѣдуетъ избѣгать продолжительнаго нагрѣванія, такъ какъ оксистеариновыя кислоты при этомъ легко переходятъ въ жидкія ангидридо- или эфирообразныя вещества.

Выдѣлявшійся на поверхности бурый жирный слой, застывавшій по охлажденіи въ полужидкую кристаллическую массу, промывался на холоду бензиномъ для удаленія большей части не вступившей въ реакцію олеиновой кислоты и ангидридовъ; остатокъ затѣмъ перекристаллизовывался изъ бензина, спирта, эфира и, наконецъ, изъ уксусной кислоты.

Полученная такимъ образомъ оксистеариновая кислота имѣетъ видъ широкихъ блестящихъ пластинокъ, плавящихся при 83°,5 (Гейтель 81°—81°,5; Зайцевъ 83°—85°).

Для рѣшенія вопроса о положеніи гидроксильной группы въ этой оксикислотѣ мы пользовались, какъ сказано выше, реакціей окисленія; при этомъ должны получиться въ зависимости отъ положенія оксигруппы тѣ или иные продукты окисленія, на основаніи которыхъ возможно судить о дѣйствительномъ ея положеніи въ углеродной цѣпи.

Окисленіе производилось слѣдующимъ образомъ: 20 гр. оксистеариновой кислоты растворялись приблизительно въ 200 куб. сант. 99% уксусной кислоты въ полулитровой перегонной колбѣ. Въ

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 18, 35 и 87.
[2]) Ж. Р. Х. О. 18, 328.
[3]) Journ. f. pract. Ch. 2, 37, 84.

растворъ вводилось небольшими порціями около 40 гр. кристаллической хромовой кислоты. Реакція протекаетъ съ большимъ выдѣленіемъ тепла, такъ что въ случаѣ очень сильнаго кипѣнія колба охлаждалась погруженіемъ въ холодную воду. По окончаніи реакціи смѣсь нѣкоторое время нагрѣвалась до кипѣнія, затѣмъ большая часть уксусной кислоты отгонялась съ водянымъ паромъ, прибавлялось небольшое количество сѣрнистой кислоты для полнаго возстановленія хромоваго ангидрида и, наконецъ, крѣпкая соляная кислота въ количествѣ, достаточномъ для превращенія всего хрома въ хлористую соль. Вся масса изъ колбы переносилась въ чашку, выпаривалась на водяной банѣ и растворялась въ водѣ. Нерастворившаяся часть нѣсколько разъ обработывалась водою при нагрѣваніи. Водныя вытяжки соединялись вмѣстѣ и экстрагировались эфиромъ. Раздѣленныя такимъ образомъ части заключали слѣдующіе продукты окисленія: 1) въ эфирную вытяжку переходятъ двухосновныя кислоты; 2) нерастворимый въ водѣ твердый остатокъ состоитъ изъ кетостеариновой кислоты съ небольшой примѣсью жидкихъ одноосновныхъ кислотъ, большая часть кототорыхъ находится въ перегонѣ и, наконецъ, изъ невошедшей въ реакцію части исходнаго вещества.

1. Двухосновныя кислоты. Для раздѣленія этихъ кислотъ эфирный растворъ выпаривался, и полученный остатокъ подвергался кристаллизаціи сперва изъ воды, затѣмъ изъ хлороформа.

a) Часть наименѣе растворимая въ водѣ и трудно растворимая въ хлороформѣ представляла кристаллическое вещество, плавящееся около 134°. Молекулярный вѣсъ, опредѣленный титрованіемъ $^1/_{10}$ нормальной щелочью съ фенолфталеиномъ, считая на двухосновную кислоту, былъ найденъ 202,9 и 202,1. Такимъ образомъ вещество это по температурѣ плавленія и молекулярному вѣсу отвѣчаетъ чистой себациновой кислотѣ (т. пл. себациновой кислоты 133°, молекулярный вѣсъ 202). На это же указываетъ и анализъ ея кальціевой соли:

0,3493 гр. соли дали при прокаливаніи 0,0807 гр. CaO.

	Вычислено для $C_{10}H_{16}O_4.Ca$:	Найдено:
CaO	23,33%	23,11%

b) Часть легко растворимая въ хлороформѣ представляетъ кристаллическое вещество съ температурой плавленія 105°. Молекулярный вѣсъ, опредѣленный, какъ и выше, титрованіемъ, найденъ 188,6. Данныя эти отвѣчаютъ чистой азелаиновой кислотѣ, которой т. пл. 106°,5, молекулярный вѣсъ 188. При анализѣ ея кальціевой соли

0,3172 гр. ея дали при прокаливаніи 0,0781 гр. CaO.

	Вычислено для $C_9H_{14}O_4.Ca$:	Найдено:
CaO	24,77%	24,62%

c) Нерастворимый въ хлороформѣ очень небольшой остатокъ плавится около 140°. Молекулярный вѣсъ найденъ титрованіемъ 176,5. Повидимому вещество это представляло не вполнѣ чистую пробковую кислоту.

2) Кетостеариновая кислота. Нерастворимые въ водѣ продукты окисленія оксистеариновой кислоты для полнаго отдѣленія отъ хрома обработывались щелочью при нагрѣваніи. Горячій щелочной растворъ отфильтровывался и изъ фильтрата соляной кислотой выдѣлялась кетокислота въ видѣ жирнаго слоя, застывшаго при охлажденіи въ кристаллическую массу. Послѣ многократной обработки горячей водой для окончательнаго удаленія солей хрома, кетостеариновая кислота послѣдовательно кристаллизовалась изъ спирта и уксусной кислоты. Полученный бѣлый кристаллическій продуктъ въ видѣ широкихъ блестящихъ листочковъ плавился при 72°. По своему строенію и свойствамъ эта кислота идентична съ кетокислотой, полученной Барухомъ при дѣйствіи сѣрной кислоты на стеароловую. Молекулярный вѣсъ ея найденъ титрованіемъ $^1/_{10}$ нормальной щелочью 297,3 и 297,5; вычислено 298. При анализѣ ея кальціевой соли изъ

0,2258 гр. получено при прокаливаніи 0,0202 гр. CaO.

	Вычислено для $(C_{18}H_{33}O_3)_2Ca$:	Найдено:
CaO	8,83%	8,95%

Нѣкоторое несходство съ кислотою Баруха наблюдалось лишь въ температурахъ плавленія: такъ Барухъ даетъ т. пл. 76°, намъ же не удалось получить выше 72° ни непосредственной кристаллизаціей, ни превращеніемъ ея въ этиловый эфиръ и оксимъ и обратнымъ выдѣленіемъ изъ этихъ соединеній кетостеариновой кислоты.

Этиловый эфиръ ея $C_8H_{17}.CO(CH_2)_8.CO.O.C_2H_5$ былъ полученъ пропусканіемъ сухого хлористоводороднаго газа въ растворъ кетокислоты въ этиловомъ алкоголѣ, охлаждаемомъ холодной водою. Вещество кристаллизовалось изъ спирта и дало т. пл. 36°.

Оксимъ $C_8H_{17}C(=N.OH).(CH_2)_8.COOH$ получался кипяченіемъ спиртового раствора кетокислоты и хлористоводороднаго гидроксиламина въ частичныхъ количествахъ съ тремя частицами ѣдкаго натра.

Полученное вполнѣ сходное съ описаніемъ Баруха сиропообразное вещество разлагается до конца слабыми кислотами съ образованіемъ кетостеариновой кислоты. Послѣдняя послѣ перекристаллизовыванія дала ту же температуру плавленія 72°.

Для доказательства полной идентичности полученной окисленіемъ кетостеариновой кислоты съ кислотой Баруха мы подвергли ее такимъ же превращеніямъ, какія были въ свое время произведены Барухомъ [1]) съ полученной имъ кетокислотой. Превращенія эти, какъ увидимъ ниже, тѣмъ болѣе имѣютъ значеніе, что подтверждаютъ результаты, найденные нами путемъ окисленія оксистеариновой кислоты и окончательно устанавливаютъ положеніе въ ней гидроксильной группы. Для этой цѣли былъ приготовленъ оксимъ названной кислоты. Это соединеніе, образующееся въ двухъ стереоизомерныхъ формахъ, было подвергнуто Бекмановской перегруппировкѣ нагрѣваніемъ съ крѣпкой сѣрной кислотой; въ результатѣ были получены два изомерныхъ замѣщенныхъ амида. При нагрѣваніи этихъ послѣднихъ съ дымящей соляной кислотой въ запаянной трубкѣ при 180° происходитъ расщепленіе съ образованіемъ четырехъ продуктовъ, которые легко раздѣляются и получаются въ чистомъ видѣ. Для этого по окончаніи нагрѣванія содержимое трубки обработывается горячей водою, и часть, нерастворившаяся въ водѣ, отгоняется водянымъ паромъ. При этомъ: *a*) въ перегонъ переходитъ маслообразное вещество, плавящееся при 12°,5. Молекулярный вѣсъ его найденъ титрованіемъ $^1/_{10}$ норм. щелочью 158; всѣ остальныя свойства указываютъ, что это вещество представляетъ пеларгоновую кислоту—$C_9H_{18}O_2$, *b*) Кислый водный растворъ экстрагировался эфиромъ, по отгонкѣ котораго была получена себациновая кислота $C_{10}H_{18}O_4$, плавившаяся послѣ перекристаллизовки изъ воды и хлороформа около 134°. Молекулярный вѣсъ ея найденъ титрованіемъ 202. *c*) Оставшійся отъ экстрагированія водный растворъ выпаривался до-суха, растворялся въ водѣ, разлагался избыткомъ щелочи и вновь экстрагировался эфиромъ. По отгонкѣ послѣдняго получился жидкій остатокъ съ характернымъ непріятнымъ запахомъ и рѣзко выраженными основными свойствами. Анализъ двойной платиновой соли показалъ, что этотъ продуктъ есть октиламинъ.

0,3101 гр. соли дали при прокаливаніи 0,0908 гр. Pt.

	Вычислено для $(C_8H_{17}.NH_2HCl)_2.PtCl_4$:	Найдено:
Pt	29,19%	29,28%

[1]) Berl. Ber. 27, 112.

d) Наконецъ, щелочной растворъ отъ предыдущей экстракціи, подкисленный соляной кислотой, выпаривался до-суха и экстрагировался ацетономъ, изъ котораго при охлажденіи выпадало кристаллическое вещество, плавившееся при 118°. Вещество это оказалось идентичнымъ съ хлористоводородной солью аминопеларгоновой кислоты $NH_2.(CH_2)_8.COOH.HCl$, полученной I. Барухомъ тѣмъ же путемъ.

Возстановляя по полученнымъ продуктамъ расщепленія — пеларгоновой кислотѣ, себациновой кислотѣ, октиламину и аминопеларгоновой кислотѣ—соединенія имъ предшествующія, мы получаемъ послѣдовательный рядъ соединеній, вполнѣ опредѣляющій строеніе изслѣдуемой оксистеариновой кислоты:

$CH_3(CH_2)_7.COOH$ (пеларгоновая кислота) и $NH_2.(CH_2)_8.COOH$ (аминопеларгоновая кислота)

$CH_3.(CH_2)_7.NH_2$ (октиламинъ) и $COOH.(CH_2)_8.COOH$ (себациновая кислота)

образовались изъ двухъ изомерныхъ замѣщенныхъ амидовъ:

$$CH_3(CH_2)_7.CO.NH,(CH_2)_8.COOH \text{ и}$$
$$CH_3(CH_2)_7.NH.CO.(CH_2)_8.COOH$$

которые въ свою очередь образовались при перегруппировкѣ изомерныхъ кетоксимовъ стеариновой кислоты:

$$\underset{\underset{N.OH}{||}}{CH_3.(CH_2)_7.C.(CH_2)_8.COOH} \quad \text{и} \quad \underset{\underset{OH.N}{||}}{CH_3.(CH_2)_7.C.(CH_2)_8.COOH.}$$

Эти же послѣдніе получаются непосредственно изъ кетостеариновой кислоты

$$CH_3(CH_2)_7.CO.(CH_2)_8.COOH,$$

полученной окисленіемъ изслѣдуемой оксистеариновой кислоты, которая, слѣдовательно, должна имѣть гидроксильную группу у 10-го углеродного атома.

Всего при окисленіи 20 гр. оксистеариновой кислоты получено около $4^1/_2$ гр. жидкихъ одноосновныхъ кислотъ, 8 гр. кетостеариновой кислоты и около $6^1/_2$ гр. двухосновныхъ кислотъ, изъ которыхъ чистыми выдѣлено $3^1/_2$ гр. азелаиновой кислоты, $1^1/_2$ гр. себациновой и слѣды пробковой.

Итакъ приведенное изслѣдованіе показало, что при окисленіи β-оксистеариновой кислоты образуются, на ряду съ одноосновными кислотами, двухосновныя—себациновая и азелаиновая. Сопоставляя эти результаты съ высказанной ранѣе возможностью сужденія о

положеніи оксигруппы въ оксистеариновой кослотѣ на основаніи продуктовъ окисленія, мы считаемъ себя въ правѣ сдѣлать заключеніе, что въ названной оксикислотѣ, получаемой сульфированіемъ обыкновенной олеиновой кислоты, гидроксильная группа помѣщается у 10-го углероднаго атома, что выражается формулой строенія

$$CH_3(CH_2)_7.CH(OH).CH_2.(CH_2)_7.COOH.$$

Съ другой стороны къ совершенно такому же выводу насъ приводитъ и то обстоятельство, что кетостеариновая кислота, полученная окисленіемъ оксикислоты, имѣетъ карбонильную группу у 10-го углероднаго атома, такъ какъ только въ этомъ случаѣ возможно образованіе полученныхъ нами выше продуктовъ расщепленія— пеларгоновой, себациновой, аминопеларгоновой кислотъ и октиламина.

Что же касается образованія незначительныхъ количествъ пробковой кислоты при реакціи окисленія, то это можетъ быть объяснено либо дальнѣйшимъ окисленіемъ азелаиновой кислоты, либо присутствіемъ небольшихъ количествъ изомерныхъ оксистеариновыхъ кислотъ.

Незначительное же различіе въ температурахъ плавленія кетостеариновыхъ кислотъ, полученныхъ окисленіемъ (т. пл. 72°) и дѣйствіемъ сѣрной кислоты на стеариновую (Барухъ, т. пл. 76°),— является несущественнымъ въ виду трудности отдѣленія кетонокислоты отъ исходной, не вступившей въ реакцію оксикислоты, что показали поставленные въ этомъ направленіи опыты,—тѣмъ болѣе, что полученные продукты расщепленія вполнѣ устанавливаютъ полную идентичность этихъ кетостеариновыхъ кислотъ.

1-11-Оксистеариновая кислота $CH_3(CH_2)_6.CH(OH)-CH_2(CH_2)_8.COOH$.

Изоолеиновая кислота, служившая исходнымъ веществомъ для полученія названной оксикислоты, была получена А. Зайцевымъ [1]), который показалъ, что при дѣйствіи спиртового ѣдкаго кали на получаемую изъ олеиновой іодостеариновую кислоту обратное отщепленіе изъ нея элементовъ іодоводорода происходитъ въ двухъ направленіяхъ и приводитъ къ образованію двухъ изомерныхъ олеиновыхъ кислотъ: обыкновенной олеиновой и твердой олеиновой или изоолеиновой кислоты. Тотъ же авторъ показалъ, что такъ назыв. β-оксистеариновая кислота при перегонкѣ подъ уменьшеннымъ

[1]) Ж. Р. Х. О. 20, 388.

давленіемъ выдѣляетъ частицу воды и даетъ точно также олеиновую и изоолеиновую кислоты.

Изоолеиновая кислота была приготовлена по способу А. Зайцева: перогонкой 1—10 оксистеариновой кислоты подъ уменьшеннымъ давленіемъ въ 100—150 мм. При перегонкѣ собирались двѣ фракціи: одна—приблизительно до 285°, очень небольшая и состоящая главнымъ образомъ изъ ангидридовъ и перегнавшейся безъ разложенія оксистеариновой кислоты и воды; вторая, наибольшая—содержитъ изоолеиновую и олеиновую кислоты. Раздѣленіе этихъ кислотъ производилось слѣдующимъ образомъ: полученная смѣсь сразу подвергалась прессованію при обыкновенной температурѣ. Такимъ образомъ удалялась бо́льшая часть жидкой олеиновой кислоты, а твердый остатокъ послѣдовательно кристаллизовался изъ петролейнаго эфира при небольшомъ охлажденіи.

Такой способъ представляетъ большія преимущества сравнительно съ пріемомъ А. Зайцева (кристаллизація изъ обыкновеннаго эфира при сильномъ охлажденіи—зимою или чрезъ цинковыя соли) въ томъ отношеніи, что позволяетъ получать изоолеиновую кислоту быстро, при обыкновенной температурѣ, въ большихъ количествахъ и достаточно чистую. Послѣ окончательной кристаллизаціи полученный продуктъ далъ т. пл. 43°,5 (Зайцевъ даетъ около 45°).

Для приготовленія такъ называемой α-оксистеариновой кислоты изоолеиновая кислота растворялась въ петролейномъ эфирѣ (во избѣжаніе повышенія температуры) и смѣшивалась съ теоретическимъ количествомъ крѣпкой сѣрной кислоты. Эфиръ сливался съ образовавшагося сульфопроизводнаго, послѣднее растворялось въ водѣ и затѣмъ обработывалось водянымъ паромъ до полнаго разложенія. Оксистеариновая кислота вмѣстѣ съ образовавшимися эфирообразными веществами омылялась спиртовой щелочью, и щелочной растворъ разлагался слабой сѣрной кислотой. Выдѣлившаяся оксикислота перекристаллизовывалась изъ петролейнаго эфира, спирта и уксусной кислоты. Она плавилась около 84° и обладала всѣми свойствами описанной А. Зайцевымъ α-оксистеариновой кислоты.

Для рѣшенія вопроса о положеніи въ ней гидроксильной группы изъ соображеній, уже ранѣе высказанныхъ, была выбрана точно также реакція окисленія.

Окисленіе производилось въ уксуснокисломъ растворѣ двойнымъ по вѣсу количествомъ ангидрида хромовой кислоты при тѣхъ же условіяхъ, какъ и для 1-10 оксикислоты. Послѣ отгонки уксусной кислоты и выпариванія нерастворившіеся въ водѣ продукты оки-

сленія отдѣлялись фильтрованіемъ и остатокъ подвергался многократному кипяченію съ большимъ количествомъ воды. Водные растворы соединялисъ вмѣстѣ и экстрагировались эфиромъ. Раздѣленныя такимъ образомъ части заключали слѣдующіе продукты реакціи:

1. Двухосновныя кислоты. Эфирный растворъ заключалъ смѣсь двухъ кислотъ, обладающихъ неодинаковою растворимостью въ водѣ.

Кислота, легко растворимая въ горячей водѣ, послѣ кристаллизаціи изъ хлороформа по температурѣ плавленія 134°, найденному титрованіемъ молекулярному вѣсу 202,5 и анализу кальціевой соли:

0, 4214 гр. вещества дали 0,0978 гр. CaO.

	Вычислено для $CaC_{10}H_{16}O_4$:	Найдено:
CaO	23,33%	23,21%

оказалась чистой себациновой кислотой.

Трудно растворимая въ горячей водѣ кислота перекристаллизовывалась изъ бензола и хлороформа и дала темп. плавл. 124°. Молекулярный вѣсъ ея найденъ титрованіемъ $^1/_{10}$ норм. щелочью, считая на двухосновную кислоту, 216; вычислено для $COOH.(CH_2)_9.COOH$ 216. Такимъ образомъ кислота эта должна быть разсматриваема, какъ предѣльная двухосновная кислота съ 11 углеродными атомами въ цѣпи, т. е. нонометилендикарбоновая. Анализъ ея кальціевой соли далъ слѣдующіе результаты:

0,412 гр. соли дали при прокаливаніи 0,090 гр. CaO.

	Вычислено для $CaC_{11}H_{18}O_4$:	Найдено:
CaO	21,65%	21,84%.

2. Кетостеариновая кислота. Получалась въ чистомъ видѣ изъ нерастворимыхъ въ водѣ продуктовъ окисленія. Послѣдніе для отдѣленія отъ слѣдовъ хрома обработывались щелочью при нагрѣваніи, отфильтровывались и разлагались соляной кислотой; а для отдѣленія отъ жидкихъ одноосновныхъ кислотъ промывались небольшимъ количествомъ петролейнаго эфира и перекристаллизовывались изъ спирта и уксусной кислоты. Полученная кетокислота представляетъ бѣлое кристаллическое вещество въ видѣ широкихъ пластинокъ, плавящихся при 65°; нерастворима въ водѣ, легко растворяется въ горячемъ спиртѣ, эфирѣ и т. под.

Элементарный анализъ ея далъ слѣдующіе результаты:

0,1868 гр. вещества дали 0,4958 гр. CO_2 и 0,1945 гр. H_2O.

	Вычислено для $C_{18}H_{34}O_3$:	Найдено:
C	72,49%;	72,38%.
H	11,41%,	11,57%.

Молекулярный вѣсъ найденъ титрованіемъ щелочью 297,75; вычислено 298. Кальціевая соль была приготовлена осажденіемъ хлористымъ кальціемъ натріевой соли кетокислоты. Ея анализъ далъ слѣдующіе результаты:

0,2015 гр. соли дали при прокаливаніи 0,0183 гр. CaO.

	Вычислено для $(C_{18}H_{33}O_3)_2Ca$.	Найдено:
CaO.	8,83%	9,08%.

Такъ какъ кислота эта была получена въ первый разъ и еще не описана въ литературѣ, то для болѣе полнаго выясненія ея химической природы интересно было получить ее другимъ путемъ, а именно: изъ изоолеиновой кислоты перейти черезъ дибромпроизводное въ предполагаемую изостеароловую кислоту, подобно тому, какъ это было сдѣлано Овербекомъ [1]) для олеиновой кислоты; затѣмъ при дѣйствіи сѣрной кислоты на изостеароловую получить кетокислоту, соотвѣтствующую 10-кетостеариновой кислотѣ, полученной Барухомъ [2]) изъ стеароловой.

Для этого была приготовлена дибромстеариновая кислота прибавленіемъ къ эфирному раствору изоолеиновой кислоты при охлажденіи эфирнаго раствора брома въ теоретическомъ количествѣ. Реакція присоединенія брома идетъ очень энергично съ большимъ выдѣленіемъ тепла,—прибавленный бромъ тотчасъ же обезцвѣчивается. По окончаніи реакціи эфиръ отгонялся; оставалось сиропообразное вещество свѣтложелтаго цвѣта, состоящее изъ дибромпроизводнаго.

Для отщепленія элементовъ бромистоводородной кислоты бромюръ обработывался спиртовымъ ѣдкимъ кали при продолжительномъ кипяченіи съ обратнымъ холодильникомъ (а также въ другомъ опытѣ въ запаянной трубкѣ). Щелочной растворъ разлагался кислотою, и выдѣленная масса обработывалась пятернымъ по вѣсу количествомъ сѣрной кислоты: *a*) крѣпкая сѣрная кислота приливалась непосредственно (при этомъ замѣтно значительное разогрѣваніе) и смѣсь оставлялась нѣкоторое время стоять; *b*) сѣрная кислота предварительно разбавлялась 10% воды; *c*) наконецъ, крѣпкая сѣрная кислота прибавлялась охлажденная до 0°, небольшими порціями и при постоянномъ взбалтываніи.

Послѣдняя реакція дала по выходу и по качеству наилучшій продуктъ.

---

[1]) Lieb. Ann. 140, 39.
[2]) Berl. Ber. 27, 172.

Во всѣхъ случаяхъ масса затѣмъ выливалась въ большое количество воды, довольно скоро затвердѣвала, отфильтровывалась, промывалась водой и кристаллизовалась изъ петролейнаго эфира. При кристаллизаціи въ первыхъ фракціяхъ чистой кетокислотѣ сопутствуетъ примѣсь маслообразнаго продукта темнаго цвѣта, отъ котораго она совершенно отдѣляется вторичной обработкой петролейнымъ эфиромъ. Полученная кетостеариновая кислота затѣмъ перекристаллизовывалась изъ спирта и уксусной кислототы и дала т. плавл. 65°. Молекулярный вѣсъ найденъ титрованіемъ $^1/_{10}$ норм. щелочью 297,4; вычислено 298. Анализъ ея кальціевой соли далъ слѣдующіе результаты:

0,2225 гр. соли дали при прокаливаніи 0,020 гр. CaO.

	Вычислено для $(C_{18}H_{33}O_3)_2$. Ca:	Найдено:
CaO	8,83%	8,98%.

Такимъ образомъ, эта кетостеариновая кислота является вполнѣ идентичной съ описанной выше кетокислотой, полученной окисленіемъ.

Кетостеариновая кислота, какъ полученная окисленіемъ, такъ и черезъ бромопроизводное, была подвергнута превращеніямъ, аналогичнымъ описаннымъ для кетостеариновой кислоты, полученной окисленіемъ 1-10 оксикислоты: изъ нея былъ приготовленъ тѣмъ же способомъ оксимъ, представлявшій сиропообразную безцвѣтную жидкость; этотъ оксимъ былъ подвергнутъ Бекмановской перегруппировкѣ нагрѣваніемъ съ сѣрной кислотой. Полученные амидозамѣщенные продукты (вначалѣ жидкіе, но при продолжительномъ соприкосновеніи съ водою застывавшіе въ твердую массу) нагрѣвались въ запаянной трубкѣ съ дымящею соляной кислотой съ цѣлью вызвать расщепленіе.

Однако, нѣсколько разъ поставленные въ этомъ направленіи опыты не привели къ надежнымъ результатамъ, такъ какъ намъ не удалось раздѣлить полученные продукты расщепленія.

Резюмируя все вышеприведенное, мы можемъ сказать, что съ одной стороны при окисленіи такъ называемой α-оксистеариновой кислоты, получаемой дѣйствіемъ сѣрной кислоты на изоолеиновую, нами были получены двухосновныя кислоты: себациновая — $C_{10}H_{18}O_4$ и нонометилендикарбоновая — $C_{11}H_{20}O_4$ и кетостеариновая кислота съ т. пл. 65°; съ другой стороны, черезъ бромированіе изоолеиновой кислоты, мы получили кетостеариновую к., тождественную съ кетокислотой, полученной окисленіемъ.

Эти данныя позволяютъ сдѣлать слѣдующія заключенія. При окисленіи разрывъ углеродной цѣпи происходитъ по обѣ стороны углероднаго атома, содержащаго гидроксильную группу. Такъ, напр., въ предыдущемъ случаѣ при окисленіи 1-10 оксистеариновой кислоты получились продукты окисленія—двухосновныя кислоты: $C_9H_{16}O_4$ и $C_{10}H_{18}O_4$. Стало быть, и въ данномъ случаѣ, на основаніи полученныхъ продуктовъ окисленія — двухосновныхъ кислотъ $C_{10}H_{18}O_4$ и $C_{11}H_{20}O_4$—мы можемъ заключить, что гидроксильная группа исходной оксикислоты должна находиться у 11-го углероднаго атома, что выражается формулой строенія:

$$CH_3 . (CH_2)_6 . CH(OH) . CH_2(CH_2)_8 . COOH.$$

Образовавшаяся же окисленіемъ ея кетостеариновая кислота должна имѣть карбонильную группу у 11-го углероднаго атома:

$$CH_3(CH_2)_6 . CO(CH_2)_9 . COOH,$$

а исходная изоолеиновая кислота должна имѣть двойную связь между 10 и 11 углеродными атомами:

$$CH_3(CH_2)_6 . CH{=}CH . (CH_2)_8 . COOH.$$

Поэтому если изоолеиновую кислоту превратить какимъ нибудь другимъ путемъ въ соотвѣтственную кетостеариновую кислоту, то эта послѣдняя должна быть тождественна 11-кетостеариновой кислотѣ, полученной окисленіемъ. И дѣйствительно, черезъ бромированіе изоолеиновой кислоты мы получили продуктъ, обладающій всѣми свойствами названной кетокислоты. Что дѣйствительно полученная нами кетокислота должна имѣть такое строеніе, подтверждается еще слѣдующимъ соображеніемъ. Принявъ во вниманіе, что исходнымъ продуктомъ для полученія этой кислоты служитъ 1-10 оксистеариновая кислота, не трудно прослѣдить, что при этомъ теоретически возможно образованіе только трехъ кетостеариновыхъ кислотъ съ кетогруппой на мѣстѣ 9-го, 10-го или 11-го углеродныхъ атомовъ; изъ нихъ кислота 1-10 описана нами выше, а 1-9 получена Берендомъ [1]) возстановленіемъ хлоркетостеариновой кислоты; такъ какъ обѣ имѣютъ другую температуру плавленія (83° и 72-76°), то остается заключить, что разсматриваемая здѣсь нами (т. пл. 65°) можетъ быть только 11-кетостеариновой кислотой.

Что же касается того обстоятельства, что при превращеніи этой кетостеариновой кислоты въ оксимъ и амидозамѣщенныя

---

[1]) Berl. Ber. 29, 806.

встрѣтились трудности при раздѣленіи и опредѣленіи продуктовъ расщепленія, то эта особенность, повидимому, можетъ быть объяснена тѣмъ, что вообще этотъ рядъ превращеній идетъ труднѣе при нечетныхъ положеніяхъ корбонильной группы, чѣмъ при четныхъ, такъ какъ и у Беренда, подвергавшаго такимъ же превращеніямъ нечетную 9-кетостеариновую кислоту, мы находимъ указанія на плохіе выходы и сильное осмоленіе вещества; тогда какъ при четныхъ положеніяхъ реакціи идутъ гладко, почти съ теоретическими выходами, какъ это наблюдалось нами при 4 и 10-кетостеариновыхъ кислотахъ.

γ-оксистеариновая кислота $[CH_3(CH_2)_{13}CH \,.\, OH \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, COOH]$.

Кислота эта не существуетъ въ свободномъ состояніи, а извѣстна въ видѣ соотвѣтствующихъ солей и лактона, которому придаютъ формулу строенія

$$\underbrace{CH_3(CH_2)_{13}CH \,.\, CH_2CH_2CO.}_{O}$$

Онъ образуется въ небольшихъ количествахъ на ряду съ 1-10 оксистеариновой кислотой при дѣйствіи крѣпкой сѣрной кислоты на олеиновую, какъ онъ и былъ полученъ впервые Гейтелемъ [1]). Въ болѣе значительныхъ количествахъ удалось его получить Шмидту [2]) нагрѣваніемъ олеиновой кислоты съ безводнымъ $ZnCl_2$.

Принимая во вниманіе строеніе олеиновой кислоты и названные способы образованія изъ нея лактона, положеніе гидроксильной группы въ этой оксистеариновой кислотѣ нельзя считать доказаннымъ, такъ какъ предположеніе, что она должна находиться у 4-го углероднаго атома было основано исключительно на томъ обстоятельствѣ, что эта оксикислота извѣстна въ формѣ лактона.

Въ то же время подтвердившееся полное соотвѣтствіе другихъ оксистеариновыхъ кислотъ съ принимаемымъ строеніемъ для олеиновой и изоолеиновой кислотъ, какъ это слѣдуетъ изъ всего предыдущаго, тѣмъ болѣе требовало провѣрки указаннаго взгляда на строеніе такъ наз. γ-оксистеариновой кислоты.

Съ цѣлью выясненія этого вопроса лактонъ былъ подвергнутъ нами превращеніямъ, аналогичнымъ описаннымъ выше при 1-10 и 1-11 оксистеариновыхъ кислотахъ.

---

[1]) Journ. f. pr. Chemie [2], **37**, 84.

[2]) Monatshefte. *1890*. **11**, 71.

Лактонъ былъ полученъ по способу М. Шмидта, для чего чистая олеиновая кислота, освобожденная предварительно отъ неомыленныхъ и неомыляющихся веществъ, высушивалась нагрѣваніемъ до 130° и затѣмъ переносилась въ колбу, нагрѣваемую на параффиновой банѣ до 185°—190°. Когда температура достаточно устанавливалась, прибавлялось отъ 10 до 15 вѣсовыхъ частей хлористаго цинка, предварительно сплавленнаго и растертаго въ порошокъ. Нагрѣваніе длилось около 8—10 часовъ.

Горячій продуктъ обработывался кипяченіемъ съ слабой соляной кислотой (для чего удобнѣе всего пропускать черезъ смѣсь струю пара) и водой; затѣмъ омылялся спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали при нагрѣваніи и экстрагировался петролейнымъ эфиромъ для удаленія образовавшихся жидкихъ ангидридовъ, а оставшійся щелочной растворъ разлагался слабой сѣрной кислотой; выдѣлившаяся смѣсь жирныхъ кислотъ точно нейтрализовалась слабымъ растворомъ ѣдкаго натра и экстрагировалась сѣрнымъ эфиромъ. Получающійся въ остаткѣ отъ отгона эфирной вытяжки лактонъ перекристаллизовывался изъ уксусной кислоты и спирта. Онъ представляетъ бѣлое кристаллическое вещество съ т. пл. 51°—52°. Несмотря на неоднократное повтореніе опыта, намъ не удалось получить больше 8—9% чистаго лактона (по Шмидту 28%).

Окисленіе стеаролактона производилось полуторнымъ по вѣсу количествомъ ангидрида хромовой кислоты при тѣхъ же условіяхъ, что и въ предыдущихъ опытахъ; поэтому, не останавливаясь на подробностяхъ этой операціи, мы укажемъ лишь, что продукты окисленія состояли, главнымъ образомъ, изъ кетостеариновой кислоты, одноосновныхъ жидкихъ кислотъ и небольшого количества низшихъ двухосновныхъ, изъ которыхъ въ чистомъ видѣ была выдѣлена только янтарная кислота.

γ-кетостеариновая кислота $CH_3(CH_2)_{13}.CO.CH_2.CH_2.COOH$ получается въ чистомъ видѣ изъ продуктовъ окисленія лактона промываніемъ водою нерастворимаго въ ней твердаго остатка, раствореніемъ его въ спиртѣ, нейтрализаціей слабой щелочью и экстракціей эфиромъ (для отдѣленія отъ лактона). Послѣ послѣдовательной кристаллизаціи изъ спирта и уксусной кислоты, кетостеариновая кислота имѣетъ видъ широкихъ, блестящихъ листочковъ съ т. пл. 97°. Она нерастворима въ водѣ, легко растворяется въ горячемъ спиртѣ, эфирѣ и т. под.

Составъ ея $C_{18}H_{34}O_3$ устанавливается слѣдующими аналитическими данными:

*

0,1574 гр. вещества дали 0,418 гр. CO_2 и 0,1598 гр. H_2O.

	Вычислено:	Найдено:
C	72,49%	72,43%
H	11,41 »	11,30 »

Молекулярный вѣсъ найденъ титрованіемъ $^1/_{10}$ норм. щелочью 297,5; вычислено 298. Анализъ кальціевой соли далъ слѣдующіе результаты:

0,3181 гр. соли дали при прокаливаніи 0,0288 гр. CaO.

	Вычислено для $(C_{18}H_{33}O_4)_2$:	Найдено:
CaO	8,83%.	9,06%.

Для доказательства положенія карбонильной группы полученная кетокислота была подвергнута превращеніямъ, аналогичнымъ описаннымъ при 1-10 оксистеариновой кислотѣ.

Оксимъ этой кислоты былъ полученъ обычнымъ способомъ— дѣйствіемъ гидроксиламина на щелочной растворъ кислоты. Выходъ его теоретическій. Онъ кристаллизуется изъ спирта въ видѣ безцвѣтнаго мелкокристаллическаго вещества съ т. пл. 85°. Въ водѣ нерастворимъ, легко растворяется въ горячемъ спиртѣ, эфирѣ и т. под. Молекулярный вѣсъ его, опредѣленный титрованіемъ $^1/_{10}$ норм. щелочью, найденъ 314; вычисленъ 313. Анализъ оксима далъ слѣдующіе результаты:

0,3450 гр. вещества дали 14,4 куб. с. азота при 20° и 776 мм.
0,2020 » » » 0,5097 гр. CO_2 и 0,2001 гр. H_2O.

	Вычислено для $C_{18}H_{35}O_3N$:	Найдено:
C	69,01%	68,81%
H	11,18 »	11,00 »
N	4,47 »	4,86 »

Подвергнутый перегруппировкѣ по способу Бекмана нагрѣваніемъ въ теченіе часа до 50°—70° съ пятью частями крѣпкой сѣрной кислоты, оксимъ нацѣло превращался въ изомерное соединеніе тетрадециламидъ янтарной кислоты. Для полученія этого соединенія въ чистомъ видѣ смѣсь послѣ нагрѣванія выливалась въ холодную воду; осадокъ отфильтровывался, промывался и перекристаллизовывался изъ спирта. Онъ имѣетъ видъ длинныхъ иголъ, плавящихся при 123°; нерастворимъ въ водѣ, легко растворяется въ спиртѣ, уксусной кислотѣ, эфирѣ и т. под. Составъ его $C_{18}H_{35}O_3N$ — устанавливается слѣдующими аналитическими данными:

0,2011 гр. вещества дали 8,4 к. с. азота при 14° и 776 мм.
0,1500 » » » 0,3804 гр. CO_2 и 0,1542 гр. H_2O.

	Вычислено:	Найдено:
C	69,01%	69,16%
H	11,18 »	11,41 »
N	4,47 »	4,96 »

По аналогіи съ опытами Баруха надъ 10-кетоксимомъ, можно было ожидать образованія двухъ стереоизомерныхъ замѣщенныхъ амидовъ, согласно схемѣ:

$$CH_3(CH_2)_{13}.\underset{\underset{N.OH}{\|}}{C}.(CH_2)_2.COOH \quad \begin{cases} CH_3.(CH_2)_{13}.CO.NH(CH_2)_2.COOH & \text{амидъ пентадекановой кислоты} \\ CH_3.(CH_2)_{13}.NH.CO.(CH_2)_2.COOH & \text{тетрадециламидъ янтарной кислоты.} \end{cases}$$

Однако, опытъ показалъ, что въ данномъ случаѣ образуется только одинъ изомеръ, именно упомянутая тетрадециламидоянтарная кислота: свойства полученнаго продукта Бекмановской перегруппировки, а также нижеприведенные продукты его расщепленія показываютъ, что второго изомера при этомъ не образуется въ сколько-нибудь замѣтныхъ количествахъ.

Расщепленіе производилось нагрѣваніемъ его въ продолженіе 4-хъ часовъ въ запаянной трубкѣ до 180° съ дымящей соляной кислотой. Содержимое трубки отфильтровывалось отъ образовавшагося кристаллическаго продукта, который затѣмъ промывался холодной водой. Изъ фильтрата послѣ выпариванія выпадаютъ кристаллы, плавящіеся при 185°. Молекулярный вѣсъ этого вещества найденъ равнымъ 118. Всѣ другіе свойства его съ несомнѣнностью указываютъ, что продуктъ этотъ есть чистая янтарная кислота $COOH(CH_2)_2.COOH$.

Остающійся на фильтрѣ кристаллическій продуктъ въ видѣ длинныхъ тонкихъ иголъ, почти нерастворимый въ холодной и легко растворяющійся въ горячей водѣ и спиртѣ, представляетъ хлористо-водородную соль тетрадециламина $CH_3(CH_2)_{13}.NH_2.HCl$. Опредѣленіе хлора дало слѣдующіе результаты:

0,5917 гр. соли дали 0,3372 гр. AgCl.

	Вычислено:	Найдено:
Cl	14,23%	14,10%.

Водные растворы этой соли, какъ и вообще солей высшихъ жирныхъ аминовъ, легко даютъ при взбалтываніи пѣну и напоминаютъ мыльные растворы.

При разложеніи этой соли щелочью выдѣляется свободный аминъ $C_{14}H_{29}NH_2$, полученный ранѣе Крафтомъ [1]). Его температура плавленія даже въ свѣже-осажденномъ состояніи лежитъ выше указанной Крафтомъ (37°) и при этомъ быстро возрастаетъ вслѣдствіе поглощенія углекислоты. Но если нагрѣть такой аминъ въ капил-

[1]) Berl. Ber. 23, 2361.

ляръ до 150° и затѣмъ быстро запаять, то его т. плавленія лежитъ ровно при 37°. При сожиганіи выдѣленнаго амина получены слѣдующіе результаты:

0,1620 гр. вещества дали 0,4687 гр. CO_2 и 0,2072 гр. H_2O.

Вычислено для $C_{14}H_{29}NH_2$:		Найдено:
C	78,87%	78,90%
H	14,55 »	14,21 »

Молекулярный вѣсъ (титрованіемъ) найденъ 214; вычисленъ 213.

Изъ 5 гр. оксима получено 1,4 гр. янтарной кислоты и 3 гр. амина; никакихъ другихъ продуктовъ при этомъ, повидимому, не образуется.

Возстановляя по полученнымъ продуктамъ расщепленія—янтарной кислотѣ и тетрадециламину—соединенія, имъ предшествующія, мы получаемъ, такимъ образомъ, послѣдовательный рядъ соединеній, вполнѣ опредѣляющій строеніе изслѣдуемой γ-оксистеариновой кислоты:

тетрадециламинъ — янтарная кислота

$$CH_3(CH_2)_{13}.NH_2 \quad \text{и} \quad COOH(CH_2)_2COOH$$

образовались изъ тетрадециламидоянтарной кислоты

$$CH_3(CH_2)_{13}.NH.CO.(CH_2)_2.COOH,$$

которая, въ свою очередь, образовалась при перегруппировкѣ кетоксима стеариновой кислоты:

$$\begin{array}{c} CH_3(CH_2)_{13}.C.(CH_2)_2.COOH \\ \| \\ N.OH \end{array}$$

Этотъ же послѣдній получается непосредственно изъ кетостеариновой кислоты

$$CH_3(CH_2)_{13}.CO.(CH_2)_2.COOH,$$

полученной окисленіемъ лактона γ-оксистеариновой кислоты, которая, слѣдовательно, дѣйствительно должна имѣть гидроксильную группу у 4-го углероднаго атома.

С.-Петербургъ
1902 годъ. Ноябрь.

О реакціи бромистаго водорода съ нитроизобутилгликоломъ.

Н. Демьянова.

Послѣ того, какъ взаимодѣйствіе пятибромистаго фосфора съ нитроизобутилгликоломъ не привело къ полученію дибромнитроизобутана, я обратился къ дѣйствію на нитроизобутилгликолъ бромистаго водорода въ надеждѣ получить продукты замѣщенія двухъ или одного воднаго остатка нитроизобутилгликола бромомъ. Оказалось, что и эта реакція не привела къ искомому соединенію. Вмѣсто него получилось съ очень хорошимъ выходомъ другое, болѣе сложное соединеніе, составъ и молекулярный вѣсъ котораго отвѣчаетъ формулѣ $C_8H_{13}Br_2NO_4$. Хотя выяснить окончательно строеніе полученнаго вещества и механизмъ его образованія еще не удалось, но самый продуктъ столь характеренъ, выходъ его такъ хорошъ и способъ полученія столь своеобразенъ, что, несмотря на незаконченность изслѣдованія, я рѣшаюсь сообщить полученные результаты.

Если нагрѣвать въ запаянной трубкѣ нитроизобутилгликолъ съ дымящейся бромистоводородной кислотой, заключая въ трубку по 8 гр. нитроизобутилгликола и по 40 гр. бромистоводородной кислоты, то вскорѣ появляются въ верхней части трубки буроватые пары, затѣмъ жидкость мутнѣетъ отъ выдѣленія маслянистаго продукта реакціи; нагрѣваніе продолжалось отъ 5 до 10 часовъ. По охлажденіи въ трубкѣ остается объемистая масса твердаго кристаллическаго вещества, которая отсасывалась отъ бромистаго водорода, промывалась водою и высушивалась на пористыхъ пластинахъ. Перекристаллизовывался продуктъ изъ горячаго спирта, при чемъ получался въ ромбическихъ пластинкахъ, иногда достигающихъ величины болѣе сантиметра, плавящихся при 115°—116°. Вещество это не растворимо въ H_2O, очень мало въ эфирѣ, трудно растворяется въ холодномъ спиртѣ, лучше въ горячемъ спиртѣ этильномъ или метильномъ, хорошо растворяется въ горячемъ уксусномъ эфирѣ.

При анализѣ этого вещества получены слѣдующіе результаты.

I. 0,3598 гр. вещества дали при сожиганіи съ окисью мѣди въ закр. трубкѣ 0,3681 гр. CO_2 и 0,1267 гр. H_2O.

II. 0,3411 гр. » » » » 0,3476 гр. CO_2 и 0,1214 гр. H_2O.

III. 0,1431 гр. вещества дали 5,3 куб. с. азота при 15° и 730 мм.

IV. 0,4356 гр. » » 18,2 куб. с. азота при 18,5° и 738 мм.

V. 0,3745 гр. вещества по Каріусу дали 0,4012 гр. AgBr, что отвѣчаетъ 0,1707 гр. Br.

VI. 0,2522 гр. вещ. дали 0,2712 гр. AgBr, что отвѣчаетъ 0,1154 гр. Br.

Отсюда находимъ:

	I	II	III	IV	V	VI	$C_8H_{13}Br_2NO_4$
C	27,9	27,6					27,6
H	3,91	3,95					3,7
N			4,6	4,7			4,03
Br					45,59	45,75	46,1

Произведено было также опредѣленіе молекулярнаго вѣса по Раулю въ приборѣ Бекмана по пониженію температуры замерзанія уксусной кислоты, при чемъ получились такіе результаты.

Взято уксусной кислоты 13,47 гр.; вещества 0,553 гр.; пониженіе 0,45°, отсюда находимъ $M = 350$; вычислено для формулы $C_8H_{13}Br_2NO_4$ $M = 347$.

Химическія свойства вещества $C_8H_{13}Br_2NO_4$.

Характеръ вещества нейтральный. Водныхъ остатковъ въ немъ нѣтъ, такъ какъ съ бромистымъ фосфоромъ ни при обыкновенной температурѣ, ни при нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ не выдѣляется бромистаго водорода. Изъ двухъ атомовъ брома, повидимому, одинъ выдѣляется легче, чѣмъ другой въ видѣ бромистаго водорода при нагрѣваніи со щелочью, при чемъ получается вещество, легко окисляющееся хамелеономъ при обыкновенной температурѣ, въ отличіе отъ первоначальнаго соединенія, на которое хамелеонъ не дѣйствуетъ. Подробности опыта слѣдующія: 3,2 гр. вещества нагрѣты были въ запаянной трубкѣ съ 1,2 гр. чистаго ѣдкаго кали и 7 куб. с. спирта въ парахъ кипящей воды. Нагрѣваніе продолжалось два дня. По охлажденіи трубки на стѣнкахъ ея замѣтны блестящіе кристаллы, а жидкая часть состояла изъ трехъ слоевъ; по отгонкѣ спирта остатокъ представлялъ уже два слоя, изъ которыхъ низшій вскорѣ закристаллизовался. Онъ былъ перекристаллизованъ изъ горячаго алкоголя, причемъ продуктъ выдѣлился въ безцвѣтныхъ пластинкахъ, плавящихся при 78°. Въ нихъ было опредѣлено содержаніе Br, причемъ полученъ такой результатъ:

I. 0,2071 гр. веществъ дали 0,1441 AgBr, т. е. 0,0613 гр. Br.
II. 0,2346 гр. » » 0,1619 гр. AgBr, т. е. 0,0689 гр. Br.

Отсюда находимъ:

	I	II	Вычислено для $C_8H_{12}BrNO_4$.
Br	29,60%	29,37%	30,07%

Возстановленіе продукта $C_8H_{13}NBr_2O_4$.

Возстановленіе продукта было произведено натріемъ и алкоголемъ и имѣло цѣлью перевести вещество въ аминосоединеніе и уда-

лить бромъ. 110 гр. вещества растворялись въ 200 куб. с. абсолютнаго алкоголя и въ колбу, соединенную съ обратнымъ холодильникомъ, вносились 20 гр. натрія кусками, такъ что спиртъ все время кипѣлъ. По окончаніи кипѣнія жидкость слегка окрасилась въ желтоватый цвѣтъ и въ ней образовался осадокъ NaBr; въ парахъ чувствовался ясный запахъ амина. По прибавленіи 200 куб. с. воды алкоголь былъ отогнанъ изъ бани со сплавомъ Вуда. Первыя порціи алкоголя почти не имѣли щелочной реакціи, а послѣднія водныя имѣли рѣзко щелочную реакцію. Отгонъ былъ насыщенъ соляной кислотой и выпаренъ. Въ перегонной колбѣ надъ щелочной жидкостью плавалъ маслянистый слой основанія. Оно было извлечено два раза эфиромъ. Эфирный растворъ высушенъ сплавленнымъ КОН и по отгонкѣ эфира основаніе перегнано. Перегонъ представлялъ очень густую, напоминающую глицеринъ, жидкость, съ особымъ характернымъ запахомъ. Изъ основанія были приготовлены соли, изъ которыхъ хлористоводородная соль и хлороплатинатъ были анализированы.

Если перегнанное основаніе нейтрализовать крѣпкой соляной кислотой и оставить въ эксикаторѣ надъ сѣрною кислотой, то получается сиропъ, очень медленно закристаллизовывающійся. Гораздо лучше, поэтому, растворивъ полученный сиропъ въ алкоголѣ, выдѣлить соль прибавленіемъ эфира, при чемъ она выпадаетъ въ видѣ мелкихъ безцвѣтныхъ иголочекъ, плавящихся при температурѣ 91°—92°, если передъ этимъ тщательно высушить ее въ пустотѣ надъ сѣрною кислотою. При опредѣленіи хлора полученъ такой результатъ.

0,1232 гр. соли дали 0,123 гр. AgCl, откуда находимъ

	Вычислено для $\frac{CH_3}{HClNH_2}>C<\frac{CH_2OH}{CH_2OH}$
Cl 24,69%	Cl 25,08

Пилоти и Руффъ [1]), получившіе аминоизобутилгликолъ возстановленіемъ нитроизобутилгликола, описываютъ хлористоводородную соль какъ длинныя иглы, плавящіяся при 91°—92°.

Хлороплатинатъ приготовлялся приливаніемъ очень крѣпкаго воднаго раствора хлорной платины къ раствору хлористоводородной соли амина и оставленіемъ раствора въ эксикаторѣ. При этихъ условіяхъ хлороплатинатъ выдѣляется въ прекрасно образованныхъ блестящихъ призмахъ краснаго цвѣта. По отдѣленіи отъ маточнаго

---

[1]) Piloty und Ruff. Berl. Ber. 30, 2068.

раствора, промываніи спиртомъ и эфиромъ и сушеніи въ эксикаторѣ въ хлороплатинатѣ опредѣлялось содержаніе платины, при чемъ полученъ такой результатъ.

При прокаливаніи 0,1778 гр. платината получено 0,0560 гр. Pt, откуда находимъ

Вычислено для

$$\left(\begin{matrix}CH_3\\ HClNH_2\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}CH_2OH\\ CH_2OH\end{matrix}\right)PtCl_4$$

Pt 31,45	Pt 31,43

Ауратъ амина легко растворимъ въ водѣ. Щавелевокислая соль, какъ и соль аминоизобутилгликола, довольно трудно растворяется въ холодномъ спиртѣ и обѣ соли плавятся съ разложеніемъ при 215°. На основаніи состава и свойствъ солей можно считать аминъ, полученный при возстановленіи продукта $C_8H_{13}NBr_2O_4$ за аминоизобутилгликолъ $\begin{matrix}CH_3\\ NH_2\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}CH_2OH\\ CH_2OH\end{matrix}$.

Образованіе этого амина даетъ важное указаніе на строеніе вещества $C_8H_{13}NBr_2O_4$, заставляя предполагать, что при образованіи его двѣ частицы нитроизобутилгликола удерживаются въ связи другъ съ другомъ при помощи кислорода. Предположивъ, что аминоизобутилгликолъ образовался возстановленіемъ группы $\begin{matrix}CH_3\\ NO_2\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}CH_2O\\ CH_2O\end{matrix}$ мы должны допустить, что остатокъ $C_4H_6Br_2$ примыкаетъ при помощи кислорода, но дальнѣйшихъ указаній на строеніе этой другой половины частицы добыть не удалось.

О продуктахъ дѣйствія азотистой кислоты на тетраметилениламинъ.

Н. Демьянова и М. Лушникова.

Какъ уже было указано въ предварительномъ сообщеніи, исходный матеріалъ готовился нами такимъ путемъ. Изъ ціаноуксуснаго эфира и бромистаго триметилена рядомъ слѣдующихъ превращеній

$$\begin{matrix}CH_2-C\!<\!\begin{matrix}CN\\ COOC_2H_5\end{matrix}\\ |\qquad\ |\\ CH_2-CH_2\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2-C\!<\!\begin{matrix}CN\\ COOH\end{matrix}\\ |\qquad\ |\\ CH_2-CH_2\end{matrix} \longrightarrow CH_2\!<\!\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}\!>CH.CN$$

приготовлялся нитрилъ тетраметиленкарбоновой кислоты, который затѣмъ возстановлялся въ тетраметилениламинъ. Такъ какъ намъ пришлось приготовить значительныя количества амина (болѣе 150 гр.), то естественно было позаботиться о томъ, чтобы по возможности упростить и сократить операціи, ведущія къ его полученію. Это оказалось достижимымъ по отношенію къ нитрилу слѣдующимъ путемъ. При полученіи нитрила по Перкину [1]) рядомъ указанныхъ превращеній одной изъ самыхъ продолжительныхъ и непріятныхъ реакцій является разложеніе перегонкою кислоты, которое должно быть производимо малыми порціями и ведено медленно и повторно; равнымъ образомъ непріятной является вслѣдствіе трудной растворимости въ эфирѣ и операція выдѣленія кислоты

$$\begin{array}{l} CH_2-C\begin{cases} CN \\ COOH \end{cases} \\ |\qquad\quad | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

изъ натріевой соли, которая получается при омыленіи эфира. Этихъ неудобствъ оказалось возможнымъ избѣжать и методъ полученія нитрила сократить, если перегонять натріевую соль кислоты

$$\begin{array}{l} CH_2-C\begin{cases} COOH \\ CN \end{cases} \\ |\qquad\quad | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

съ тремя частями негашеной извести. Въ этихъ условіяхъ перегонку оказалось возможнымъ вести однократно, быстро и большими порціями изъ стеклянныхъ ретортъ, соединенныхъ съ холодильниками, нагрѣвая реторты въ баняхъ со сплавомъ Вуда. Полученный такимъ путемъ нитрилъ оказался очень чистымъ [2]) и по высушиваніи хлористымъ кальціемъ кипѣлъ сразу при надлежащей температурѣ 149° — 150°, тогда какъ для выдѣленія чистаго нитрила изъ продуктовъ разложенія нагрѣваніемъ кислоты требуется неоднократная фракціонировка. Возстановленіе нитрила въ аминъ велось обычнымъ путемъ натріемъ въ алкогольномъ растворѣ.

---

[1]) Journal of the Chem. Soc. 75. *1899*. 921.

[2]) Если вслѣдствіе трудности раздѣленія фракціонировкой

$$\begin{array}{l} CH_2-C\begin{cases} COOC_2H_5 \\ CN \end{cases} \\ |\qquad\quad | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

и ціаноуксуснаго эфира къ соли ціантетраметиленкарбоновой кислоты бываетъ примѣшана соль ціаноуксусной кислоты, то при перегонкѣ съ известью получается смѣсь ацетонитрила и нитрила тетраметиленкарбоновой кислоты, изъ которой нетрудно выдѣлить перегонкой чистый нитрилъ тетраметиленкарбоновой кислоты.

Относительно свойствъ полученнаго такимъ образомъ амина въ статьѣ Фрейнда и Гудемана [1]), которые впервые получили этотъ аминъ, находится крупная погрѣшность, на которую обратилъ вниманіе Далле [2]), получившій въ лабораторіи Франшимона аминъ

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2NH_2$$

и сопоставившій свойства этого амина со свойствами амина Фрейнда и Гудемана. Погрѣшность заключается въ томъ, что Фрейндъ и Гудеманъ приписываютъ полученному ими амину температуру кипѣнія 82° — 83°, а между тѣмъ на основаніи извѣстныхъ правильностей измѣненія температуръ кипѣнія въ зависимости отъ состава и строенія Далле приходитъ различными путями къ тому выводу, что аминъ

$$\begin{matrix} CH_2-CH-CH_2NH_2 \\ | \qquad\; | \qquad\qquad \\ CH_2-CH_2 \qquad\quad \end{matrix}$$

долженъ кипѣть при, 110°, или, по другому разсчету, при 106° — 107°. Располагая значительными количествами соли амина, мы выдѣлили изъ соли свободный аминъ; по тщательномъ высушиваніи его сплавленнымъ ѣдкимъ кали, опредѣлили температуру кипѣнія, которая оказалась 110° при 753 мм.

Хотя способъ полученія амина изъ нитрила

$$\begin{matrix} CH_2-CH-CN \\ | \qquad\; | \qquad \\ CH_2-CH_2 \quad \end{matrix}$$

возстановленіемъ и указывалъ достаточно опредѣленно на его строеніе, однако, въ виду описываемаго далѣе полученія изъ него при разныхъ превращеніяхъ производныхъ съ пятичленнымъ кольцомъ, казалось полезнымъ съ самаго начала установить его отличіе отъ изомернаго съ нимъ

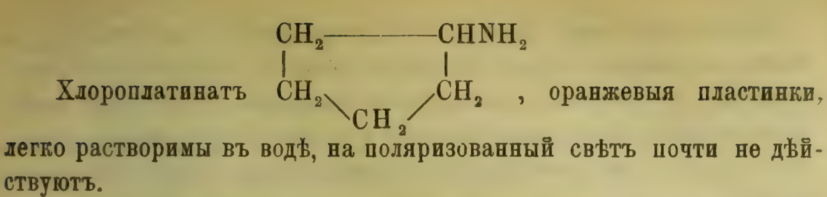
$$CH_2\!\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH\,.\,NH_2 \\ \qquad\quad | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$$

. Такъ какъ относительно свойствъ солей этого послѣдняго амина, полученнаго Вислиценусомъ возстановленіемъ оксима, имѣются лишь краткія указанія, то мы приготовили и этотъ послѣдній аминъ тѣмъ же путемъ, какъ Вислиценусъ, и сравнили свойства нѣкоторыхъ солей, которыя оказались различными, какъ видно изъ слѣдующаго. Хлористоводородная соль тетраметиленіламина плавится при 248°, пентаметиленамина около 200°. Хлороплатинатъ тетраметилениламина трудно растворяется въ водѣ и представляетъ желтыя призмы, довольно сильно дѣйствующія на поляризованный свѣтъ.

---

[1]) Berl. Ber. 21. 2692.

[2]) Dalle. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. 21. *1902*. 123.



CH_2————$CHNH_2$
|　　　　|
Хлороплатинатъ CH_2\ /CH_2 , оранжевыя пластинки,
　　　　CH_2

легко растворимы въ водѣ, на поляризованный свѣтъ почти не дѣйствуютъ.

Хлорауратъ тетраметилениламина изъ горячаго воднаго раствора желтыя ромбическія пластинки, при наблюденіи въ поляризаціонномъ микроскопѣ, по сообщенію проф. Е. С. Федорова, обнаруживаютъ «слабый плеохроизмъ и прямое погасаніе».

CH_2————$CHNH_2$
|　　　　|
Хлорауратъ CH_2\ /CH_2 ,темножелтыя длинныя призмы,
　　　　CH_2

обнаруживающія въ поляризованномъ свѣтѣ «очень рѣзкій плеохроизмъ и косое погасаніе».

Такимъ образомъ, свойства тетраметилениламина, получаемаго

CH_2—CH—CN
возстановленіемъ нитрила |　　| являются отличными отъ
CH_2—CH_2

CH_2————$CHNH_2$
|　　　　|
свойствъ CH_2\ /CH_2 и описываемыя далѣе реакціи перехода
　　　　CH_2

въ производныя пентаметилена протекаютъ уже при дальнѣйшихъ

CH_2—CH—CH_2NH_2
превращеніяхъ амина |　　| .
CH_2—CH_2

Реакція азотистой кислоты на аминъ была испробована въ различныхъ условіяхъ, какъ нагрѣваніемъ раствора хлористоводородной соли амина съ небольшимъ избыткомъ азотистонатріевой соли, такъ и нагрѣваніемъ раствора азотистокислой соли амина, полученнаго растираніемъ въ ступкѣ азотистосеребряной соли съ растворомъ хлористоводородной соли амина. Въ томъ и другомъ случаѣ образуются какъ спиртъ, такъ и углеводородъ, но при употребленіи азотистосеребряной соли не образуется смолистыхъ продуктовъ и выходы лучше. Привожу выходы въ одномъ рядѣ опытовъ съ азотистосеребряной солью.

Изъ 160 гр. хлористоводородной соли амина получено:

Чистаго спирта	39,5 гр.
Порцій кипящихъ немного (гр. на 2) выше	2 »
Высоко кипящихъ порцій въ остаткѣ. . .	1,5 »
Чистаго бромюра $C_5H_8Br_2$	58 »
Выше кипящихъ порцій бромюра . . .	4 »
Углеводорода	9,5 »

Если полученные бромюръ и углеводородъ перечислить на спиртъ, то выходъ спирта составитъ болѣе 70% отъ теоретическаго. Принимая во вниманіе, что хлористоводородная соль амина содержала примѣсь хлористаго аммонія и могла быть влажною вслѣдствіе большой гигроскопичности, выходъ спирта можно считать недурнымъ.

Въ дальнѣйшемъ изложеніи будетъ отдѣльно изложено изслѣдованіе спирта и углеводорода какъ со стороны ихъ выдѣленія въ чистомъ видѣ и физическихъ свойствъ, такъ и химическихъ превращеній, важныхъ для установленія строенія этихъ соединеній.

О спиртѣ C_5H_9OH.

Для выдѣленія спирта растворъ, содержавшій азотистокислую соль амина, послѣ кипяченія въ теченіе нѣсколькихъ часовъ (5—7) перегонялся и изъ перегона спиртъ выдѣлялся обычными пріемами, т. е. насыщеніемъ сѣрнонатріевой солью или поташемъ и извлеченіемъ затѣмъ эфиромъ. Эфирный растворъ для освобожденія отъ амина взбалтывался съ небольшимъ объемомъ слабой сѣрной кислоты, высушивался безводной сѣрнонатріевой солью или поташемъ, затѣмъ эфиръ отгонялся съ дефлегматоромъ и остатокъ фракціонировался. Такимъ путемъ нѣсколькими перегонками удается выдѣлить спиртъ, кипящій при 137° — 138,5° при 733 мм. или 138° — 140° при 757 мм. Высшихъ порцій получается немного. Онѣ обнаруживаютъ реакцію Либерманна и содержатъ вѣроятно нитрозаминъ. Спиртъ представляетъ безцвѣтную, густоватую жидкость, довольно трудно растворимую въ водѣ съ характернымъ запахомъ, напоминающимъ амиловый спиртъ. Удѣльный вѣсъ его $d_0^0 = 0,9556$ и $d_0^{15} = 0,9442$. Показатель преломленія его $n_{20} = 1,452$, откуда находимъ молекулярную рефракцію $\frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{M}{d} = 24,65$.

При анализѣ спирта получены такіе результаты.

	Найдено: I.	II.	Вычислено для $C_5H_{10}O$:
C	69,39	69,44	C 69,76%
H	11,59	11,91	H 11,63

Былъ приготовленъ уксусный эфиръ нагрѣваніемъ спирта съ избыткомъ уксуснаго ангидрида въ теченіе полутора часовъ при 120°. По окончаніи нагрѣванія содержимое разбавлялось водой, растворъ насыщался избыткомъ поташа и извлекался эфиромъ.

Эфирный растворъ по высушиваніи подвергался перегонкѣ. Сложный эфиръ представляетъ безцвѣтную подвижную жидкость съ сильнымъ фруктовымъ запахомъ. Кипитъ при 150°—151° при 736 мм. Уд. вѣсъ его $d_0^0 = 0{,}9866$ и $d_0^{15} = 0{,}9722$ $n_{17} = 1{,}430$ откуда находимъ молекулярную рефракцію 34,09; вычисляется 33,91.

При анализѣ эфира получены такіе результаты:

I. 0,1486 гр. вещества дали при сожженіи 0,3568 гр. CO_2 и 0,1281 H_2O
II. 0,1306 » » » » » 0,3129 » CO_2 и 0,1126 H_2O

Отсюда находимъ:

	I.	II.	Вычислено для $C_5H_9O-COCH_3$
C	65,48	65,31	65,62
H	9,57	9,57	9,37

При нагрѣваніи спирта съ дымящейся бромистоводородной кислотой на водяной банѣ онъ превращается въ бромюръ, который послѣ обычнаго очищенія и высушиванія перегонялся. Кипитъ, главнымъ образомъ, при 135° — 138° при 743 мм. Низшихъ порцій не получалось, но получилось небольшое количество порцій 138°—140° и неперегнавшагося при этомъ остатка. Главная порція анализировалась вполнѣ, а въ высшихъ порціяхъ было опредѣлено содержаніе Br.

Анализъ главной порціи: I. При сожженіи 0,2793 грамма бромюра получено: 0,4075 гр. CO_2 и 0,1558 гр. H_2O

II. 0,1685 гр. бромюра дала 0,214 гр. AgBr.

отсюда находимъ:	вычислено для C_5H_9Br.
C 39,79	C 40,26
H 6,19	H 6,04
Br 54,06	Br 53,69

Въ порціи, кипѣвшей 138°—140°, найдено брома 54,6%; въ выше кипящемъ остаткѣ 58%.

Удѣльный вѣсъ главной порціи оказался $d_0^0 = 1{,}3883$ и $d_{15}^{15} = 1{,}3692$, $[n]_D = 1{,}490$ при 17°.

Такимъ образомъ изученіе дѣйствія бромистаго водорода на спиртъ приводитъ къ двумъ заключеніямъ: во-первыхъ, главнымъ продуктомъ реакціи является бромюръ, по свойствамъ своимъ одинаковый съ бромюромъ

$$\begin{array}{ccc} CH_2 & — & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & & CHBr \\ & \diagdown CH_2 \diagup & \end{array}$$

, во-вторыхъ, полученіе продуктовъ, содержащихъ болѣе брома, указываетъ на размыканіе кольца. Принимая во вниманіе извѣстные факты дѣйствія

HBr на алкоголь $\begin{array}{l} CH_2-CHOH \\ | \quad\quad | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$ изученнаго Перкинымъ и приводящаго къ образованію рядомъ съ $\begin{array}{l} CH_2-CHBr \\ | \quad\quad | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$ и бромюра $\begin{array}{l} CH_2 - CHBr - CH_3 \\ | \\ CH_2Br \end{array}$ можно считать вѣроятнымъ, что и въ этомъ случаѣ размыканіе кольца произошло насчетъ содержанія въ спиртѣ $\begin{array}{l} CH_2 - CH.CH_2OH \\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{array}$, а изомерный спиртъ $\begin{array}{l} CH_2 \text{———} CH_2 \\ | \quad\quad\quad\quad | \\ CH_2 \diagdown \quad \diagup CHOH \\ \quad\quad CH_2 \end{array}$ далъ бромюръ съ температурой кипѣнія 136°—138°. Сравнивая свойства полученнаго нами бромюра съ свойствами извѣстнаго $\begin{array}{l} CH_2 \text{———} CHBr \\ | \quad\quad\quad\quad | \\ CH_2 \diagdown \quad \diagup CH_2 \\ \quad\quad CH_2 \end{array}$ нельзя не признать ихъ близости.

Бромюръ получ. нами.	Бромциклопентанъ.
Кип. 136°—138°	136°—138°
Уд. в. $d_0^0 = 1,388$	$d^4 = 1,372$.

Изслѣдованіе природы спирта $C_5H_{10}O$.

Для рѣшенія этого вопроса были изслѣдованы двѣ реакціи: во-первыхъ, окисленіе спирта, во вторыхъ, изученъ характеръ нитросоединенія, полученнаго изъ іодюра спирта. Какъ будетъ видно изъ дальнѣйшаго изложенія, обѣ реакціи согласно приводятъ къ тому заключенію, что получающійся изъ амина спиртъ есть смѣсь первичнаго спирта со вторичнымъ, въ которой вторичный является преобладающимъ.

Окисленіе спирта $C_5H_{10}O$.

Окисленіе спирта велось въ разведенномъ водномъ растворѣ хромовымъ ангидридомъ въ присутствіи сѣрной кислоты. Такъ въ одномъ опытѣ 8 гр. CrO_3 растворялись въ 200 куб. с. H_2O, прибавлялись къ смѣси 12 гр. H_2SO_4 и 10,5 гр. спирта смѣшаннаго съ 50 куб. с. воды. Смѣсь взбалтывалась нѣсколько времени въ колбѣ, соединенной съ обратнымъ холодильникомъ, и затѣмъ оста-

влялась на ночь. Замѣчалось разогрѣваніе, но не сильное. На другой день продукты реакціи отгонялись до тѣхъ поръ, пока въ колбѣ осталось лишь немного густого темнозеленаго остатка. Первыя порціи перегона, надъ которыми плавалъ маслянистый слой, насыщались поташомъ, при чемъ слой увеличивался, а остальной перегонъ нейтрализовался поташомъ и снова отгонялся до небольшого остатка. Этотъ второй перегонъ насыщался поташомъ и по отдѣленіи маслянистаго слоя извлекался эфиромъ. Всего нейтральнаго продукта сырого собрано 10,9 гр. Нейтральный продуктъ обнаруживалъ рѣзкія алдегидныя реакціи съ фуксиносѣрнистой кислотой и амміачнымъ растворомъ $AgNO_3$.

Для отдѣленія алдегида отъ кетона нейтральный продуктъ нагрѣвался $1^1/_4$ часа до кипѣнія съ водою и избыткомъ свѣже осажденной окиси серебра, при чемъ замѣчалось образованіе металлическаго зеркала. Послѣ этого нейтральный продуктъ (около 8,1 гр.) былъ снова отогнанъ, выдѣленъ, какъ ранѣе, поташомъ и переведенъ въ соединеніе съ $NaHSO_3$; соединенія получено около 9,1 гр. Изъ соединенія съ кислымъ сѣрнистокислымъ натріемъ кетонъ выдѣлялся внесеніемъ этого соединенія въ кипящій насыщенный растворъ соды и по охлажденіи послѣдняго отдѣлялся, а содовый растворъ извлекался эфиромъ; высушенный безводнымъ сѣрнокислымъ натріемъ эфирный растворъ кетона по отгонкѣ эфира оставилъ кетонъ, перегонявшійся такъ. Термометръ быстро поднялся до 126°, I порція малая 126° — 129°, II главная 129° — 130°, остатка нѣтъ.

Изъ первой порціи былъ приготовленъ оксимъ. Для этой цѣли къ алкогольному раствору кетона приливался алкогольный растворъ гидроксиламина и все это взбалтывалось съ насыщеннымъ растворомъ соды и затѣмъ выпаривалось на водяной банѣ. Когда спиртъ испарился, надъ растворомъ солей остался маслянистый слой, который при охлажденіи застылъ въ лучисто-кристаллическую массу, плавящуюся при 57°.

При опредѣленіи азота въ оксимѣ получены такіе результаты:

0,1092 гр. вещества дали 13,8 к. с. азота при 17° и давленіи 736 мм. Отсюда находимъ:

		Требуется для C_5H_8NOH
N	14,48%	14,14%

Для подтвержденія того, что полученный кетонъ, въ которомъ на основаніи температуры кипѣнія кетона и свойствъ оксима можно было предполагать циклокетопентанъ (пентаметиленкетонъ) есть дѣйствительно это послѣднее соединеніе, онъ былъ окисленъ азотной

кислотою уд. в. 1,2 въ кислоту, которая осталась по выпариваніи на водяной банѣ въ видѣ сиропа, вскорѣ закристаллизовавшагося. Отдѣленная отъ ничтожнаго количества маслянистыхъ примѣсей на пористой пластинѣ кислота по высушиваніи извлекалась кипящимъ бензоломъ; по охлажденіи бензольнаго раствора и по испареніи бензола оставалась кислота съ температурой плавленія 95°, т. е. глутаровая кислота.

Для доказательства того, что въ подвергнутомъ окисленію спиртѣ содержался и первичный спиртъ

$$\begin{array}{l} CH_2-CH-CH_2OH \\ | \quad\quad\; | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

, хотя въ меньшемъ количествѣ, чѣмъ вторичный, кромѣ разныхъ алдегидныхъ реакцій продуктовъ окисленія могутъ служить слѣдующіе факты. Горячій растворъ, отфильтрованный отъ избытка окиси серебра, по охлажденіи и испареніи части воды въ пустотѣ надъ H_2SO_4 оставлялъ серебряную соль кислоты. Такъ какъ она была темновата, то она была въ водномъ растворѣ снова разложена сѣрной кислотой, кислота отогнана, водный перегонъ нейтрализованъ чистымъ $CaCO_3$ и растворъ кальціевой соли выпаренъ до малаго объема. Двойнымъ разложеніемъ съ $AgNO_3$ была приготовлена серебряная соль, выпавшая въ видѣ бѣлаго творожистковаго осадка, который былъ промытъ холодной водою. Въ высушенной въ пустотѣ надъ H_2SO_4 соли опредѣлялось содержаніе серебра, при чемъ получены такіе результаты:

0,1141 гр. соли оставили 0,0596 гр. Ag, что отвѣчаетъ такому процентному содержанію серебра:

		Требуется для $C_5H_7O_2Ag$.
Ag	52,21%	52,17

Кромѣ того упомянутый выше кислый перегонъ, нейтрализованный K_2CO_3, былъ выпаренъ до малаго объема, кислота выдѣлена прибавленіемъ H_2SO_4 и извлечена эфиромъ; эфирный растворъ высушивался безводнымъ Na_2SO_4. По отгонкѣ эфира осталась маслянистая кислота перегонявшаяся при 188°—192°. При помощи чистаго $CaCO_3$ была приготовлена кальціевая соль, которая по испареніи воднаго раствора выкристаллизовывалась въ лучисто расположенныхъ иглахъ съ шелковистымъ блескомъ, т. е. видѣ, характерномъ для кальціевой соли тетраметиленкарбоновой кислоты. Кристаллы содержали кристаллизаціонную воду и высушены до постояннаго вѣса при 150°; въ безводной соли опредѣлено было содержаніе кальція, при чемъ получился такой результатъ:

0,1672 гр. сухой безводной соли дали при прокаливанiи 0,0399 гр. CaO, что отвѣчаетъ 0,02835 гр. Ca, откуда находимъ:

		Требуется для $(C_4H_7COO)_2Ca$.
Ca	16,95%	16,80%

Приведенные результаты окисленiя приводятъ къ заключенiю, что получающiйся изъ амина

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH - CH_2NH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 - CH_2 \end{array}$$

при дѣйствiи HNO_2 спиртъ представляетъ смѣсь, въ которой находятся два спирта, первичный

$$\begin{array}{l} CH_2-CH-CH_2OH \\ | \qquad\quad | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

и вторичной

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad >CHOH \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

, при чемъ второй является преобладающимъ. Къ тому же выводу о характерѣ спирта приводитъ и изслѣдованiе iодюра его по Виктору Мейеру.

Приготовленiе iодюра и изслѣдованiе его характера.

Къ смѣси 1,8 гр. краснаго фосфора и 21 гр. спирта прибавлено понемногу 32 гр. iода. На другой день продукты реакцiи перегонялись подъ уменьшеннымъ давленiемъ. Полученный продуктъ состоялъ изъ двухъ слоевъ. Нижнiй былъ отдѣленъ, промытъ растворомъ сѣрнистой кислоты и высушенъ хлористымъ кальцiемъ. Всего iодюра получено около 35 гр. Для изслѣдованiя характера iодюра изъ части его приготовлялось по В. Мейеру нитросоединенiе. Смѣсь нитросоединенiя и азотистаго эфира обработывалась крѣпкимъ воднымъ растворомъ ѣдкаго кали, причемъ съ краснымъ цвѣтомъ, вѣроятно отъ примѣси окисловъ азота къ сырому нитросоединенiю, растворялось около половины сырого продукта. Если къ щелочному раствору, окрашенному въ темнокрасный цвѣтъ, прибавить раствора KNO_2, а затѣмъ эфира и сѣрной кислоты, то эфиръ окрашивается въ темносинiй цвѣтъ. По отдѣленiи эфирнаго слоя и испаренiи эфира остается кристаллическiй безцвѣтный псевдонитролъ, плавящiйся около 95° въ темносинюю жидкость. Приведенное отношенiе нитросоединенiя характеризуетъ его также какъ вторичное съ примѣсью первичнаго.

Углеводородъ C_5H_8.

Для улавливанiя углеводорода летучiе продукты реакцiи изъ колбы, въ которой происходило разложенiе азотистокислой соли амина, проходили по изогнутой трубкѣ въ холодильникъ, а затѣмъ послѣ прохожденiя черезъ охлажденную смѣсью снѣга съ солью

трубку черезъ алкоголь. По окончаніи реакціи алкоголь разбавлялся водою, при чемъ всплывалъ слой углеводорода [1]). Онъ отдѣлялся отъ нижняго слоя. Послѣдній перегонялся и небольшое количество перешедшаго углеводорода присоединялось къ главной порціи. Углеводородъ для удаленія спирта три раза промывался въ дѣлительной воронкѣ взбалтываніемъ съ двойнымъ объемомъ воды. Послѣ высушиванія хлористымъ кальціемъ углеводородъ перегонялся съ дефлегматоромъ, при чемъ при первой перегонкѣ перешелъ почти весь при 44,5°—45,5° при давленіи въ 761 мм.; кипѣніе окончилось при 47°. Второй разъ кипѣлъ при 757 мм. при 43,5°—44° (термометръ Аншютца въ парахъ). Для анализа углеводородъ былъ перегнанъ надъ кусочками натрія, при чемъ перешелъ при 43° при 727 мм.

При анализѣ углеводорода въ очень длинной трубкѣ съ окисью мѣди получены такіе результаты [2]):

0,3544 гр. углеводорода дали 1,1456 гр. CO_2 и 0,3824 гр. H_2O; отсюда находимъ

		Вычислено для C_5H_8
C	88,18	88,23
H	11,98	11,76

При опредѣленіи удѣльнаго вѣса углеводорода полученъ такой результатъ:

Вѣсъ углеводорода при 0° 1,2733 гр.
» » » 18° 1,246
Вѣсъ воды при + 4° 1,6108.
Отсюда находимъ $d_4^0 = 0{,}790$.
» » $d_4^{18} = 0{,}773$.

Такъ какъ найденный удѣльный вѣсъ показался высокимъ, то опредѣленіе удѣльнаго вѣса было еще разъ повторено съ другой порціей углеводорода, при чемъ получены такіе результаты:

Вѣсъ углеводорода при 4° 0,3318
» » » 18° 0,3254.
Вѣсъ воды при + 4° 0,420.
Отсюда находимъ $d_4^4 = 0{,}790$.
$d_4^{18} = 0{,}7747$.

Опредѣленъ былъ показатель преломленія съ аппаратомъ Аббе, который оказался при 18° $[n]_D = 1{,}424$. Отсюда находимъ молекулярную рефракцію по формулѣ $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M}{d}$.

[1]) Въ другихъ опытахъ углеводородъ сгущался въ жидкость въ трубкѣ, охлаждаемой смѣсью льда съ солью, а несгущенная часть поглощалась затѣмъ бромомъ.

[2]) Замѣчено, что углеводородъ склоненъ осмоляться и трудно сгораетъ.

Найдено.	Вычислено для углеводорода C_5H_8 съ одной двойной связью.
R 22,4	22,6

Такимъ образомъ на основаніи анализа и молекулярной рефракціи углеводородъ C_5H_8 заключаетъ одну двойную связь. Къ тому же выводу приводитъ и отношеніе углеводорода къ брому и бромистому водороду.

Отношеніе углеводорода къ брому.

Если пары углеводорода пропускать черезъ бромъ или если углеводородъ растворить въ сухомъ эфирѣ и къ охлажденному эфирному раствору приливать эфирный растворъ брома до начала окрашиванія, то бромъ присоединяется весьма энергично. Небольшой избытокъ брома удалялся взбалтываніемъ съ растворомъ сѣрнистой кислоты. По высушиваніи сплавленнымъ хлористымъ кальціемъ и отгонкѣ эфира бромюръ оставался въ видѣ безцвѣтнаго масла, кипящаго 192° — 193° при обыкновенномъ давленіи. Полный анализъ бромюра приведенъ ранѣе, почему теперь ограничиваюсь приведеніемъ удѣльнаго вѣса и показателя преломленія.

Вѣсъ бромюра при 0° 1,4431.
» » » 17° 1,4239.
Воды при 0° 0,7618.
Отсюда находимъ $d^0_0 = 1,894$ и $d^{17}_0 = 1,869$.

Показатель преломленія опредѣлялся рефрактометромъ Аббе и былъ найденъ при 17° $[n]_D = 1,547$. Отсюда находимъ молекулярную рефракцію $R = 39,1$. Вычислено для $C_5H_8Br_2$ безъ двойной связи 38,75.

Отношеніе бромюра къ нагрѣванію съ окисью свинца и водою.

Для выясненія строенія бромюра $C_5H_8Br_2$ онъ подвергнутъ былъ дѣйствію PbO и H_2O. Въ трубку запаивались 5 гр. бромюра и 5 гр. PbO и 50 куб. с. воды и нагрѣвались при 130°—140° въ теченіе $5^1/_2$ часовъ. По вскрытіи трубокъ содержимое ихъ отгонялось. Получился мутный перегонъ съ характернымъ запахомъ. Прибавленіемъ поташа выдѣленъ слойчикъ, который былъ снова отогнанъ. Онъ обнаруживалъ рѣзкія реакціи на алдегидъ съ фуксиносѣрнистой кислотой и съ амміачнымъ растворомъ $AgNO_3$. Весь водный перегонъ нагрѣвался около двухъ часовъ до кипѣнія съ обратнымъ холодильникомъ. И здѣсь наблюдалось явное возстановленіе серебра. Небольшое количество раствора серебряной соли

при нагрѣваніи со спиртомъ и H_2SO_4 давали эфиръ съ характернымъ запахомъ рома.

Въ другихъ опытахъ было взято болѣе окиси свинца. Въ каждую трубку было запаяно по 4 гр. бромюра, 8 гр. PbO и 40 куб. с. H_2O. Трубки нагрѣвались при 140° въ теченіе $3^1/_2$ часовъ. Изъ 8-ми трубокъ уцѣлѣло 4. Дальнѣйшее нагрѣваніе было оставлено изъ опасенія утратить все вещество. Въ этомъ опытѣ содержимое трубокъ отфильтровывалось отъ $PbBr_2$ и фильтратъ перегонялся. Летучихъ продуктовъ получилось ничтожно мало. Они давали реакцію на алдегиды, но по причинѣ ничтожныхъ количествъ не могли быть ближе изслѣдованы.

По отгонкѣ летучихъ продуктовъ и значительной части воды остатокъ перегонялся съ дефлегматоромъ. По отгонкѣ значительной части воды выпалъ $PbBr_2$. Для отдѣленія отъ послѣдняго къ остатку прибавлена смѣсь спирта съ эфиромъ. По отгонкѣ спирта съ эфиромъ остался густоватый остатокъ, который перегонялся главнымъ образомъ при 229°—230° въ видѣ густой жидкости, застывающей въ трубкѣ холодильника въ кристаллическую массу, весьма гигроскопичную и плавящуюся при 48°—49°.

Принимая во вниманіе свойства полученнаго гликоля, легко признать въ немъ пентаметиленовый гликолъ, полученный Мейзеромъ [1]) при дѣйствіи поташа на дибромпентаметиленъ; принявъ во вниманіе, что нами при всѣхъ неизбѣжныхъ потеряхъ получено 52% теоретическаго количества, слѣдуетъ заключить, что полученный изъ углеводорода C_5H_8 бромюръ состоитъ изъ смѣси преобладающаго количества дибромциклопентана съ бромюромъ

$$\begin{array}{l} CH_2-CBr-CH_2Br. \\ | \quad\quad\;\; | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

Къ такому же заключенію объ углеводородѣ C_5H_8 приводятъ и другія изученныя съ нимъ превращенія: дѣйствіе на него бромистаго водорода и сѣрной кислоты.

Дѣйствіе на C_5H_8 бромистаго водорода.

1,5 гр. углеводорода запаивались въ трубку съ избыткомъ насыщенной при 0° бромистоводородной кислоты. Трубка оставлялась 3 часа при обыкновенной температурѣ, при чемъ время отъ времени взбалтывалась; подъ конецъ нагрѣта $^1/_4$ часа на водяной

---

[1]) Berl. Ber. 32, 1899.

банѣ при 80°. По разбавленіи водой выпадаетъ бромюръ, окрашенный въ буроватый цвѣтъ, который извлекался эфиромъ и эфирный растворъ высушивался хлористымъ кальціемъ. По отгонкѣ эфира бромюръ кипѣлъ главнымъ образомъ при 136°—139° при 755 мм.; осталось весьма немного выше кипящихъ порцій. При второй перегонкѣ главной порціи она перешла при 135°—137° и представляла безцвѣтную подвижную жидкость. Принимая во вниманіе, что бромциклопентанъ кипитъ при 139°, что при дѣйствіи бромистаго водорода на

$$\begin{array}{l} CH_2-C=CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

долженъ бы получиться бромюръ

$$\begin{array}{l} CH_2-CBr-CH_3, \\ | \qquad\quad | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

который долженъ кипѣть гораздо ниже, или продукты дѣйствія на него бромистаго водорода, которые должны бы кипѣть выше, слѣдуетъ придти къ заключенію, что главная составная часть углеводорода есть циклопентенъ.

Отношеніе углеводорода къ сѣрной кислотѣ.

Опытъ былъ продѣланъ дважды съ одинаковымъ результатомъ. Взято 11 куб. с. углеводорода, кипѣвшаго при 44°—45° и 30 куб. с. сѣрной кислоты (1 ч. $H_2SO_4+{}^1/_2H_2O$ по объему) и смѣшивались при охлажденіи ледяной водой. Затѣмъ спиртъ выдѣлялся, какъ у Вышнеградскаго. Перегонъ заключалъ немного маслянистаго слоя углеводорода, отъ котораго отдѣлялся фильтрованіемъ черезъ мокрый фильтръ. Изъ насыщеннаго поташомъ перегона спирта выдѣлилось очень мало. Поташный растворъ извлекался эфиромъ и эфирный растворъ сушился сплавленнымъ поташемъ. По отгонкѣ эфира остается спиртъ, кипящій при 136°—139°, при второй перегонкѣ 137°—139°.

Такъ какъ спирта, видимо, получается очень мало, то сдѣлана была попытка поискать другихъ продуктовъ, извлекая эфиромъ остатокъ отъ перегона, но почти ничего не получилось. Оставалось еще предположеніе, что соль сѣрноспиртовой кислоты въ данномъ случаѣ очень трудно разлагается. Если это вѣрно, то отъ прибавленія новаго количества щелочи и кипяченія можно было ожидать образованія новаго количества спирта. Продолжая такимъ образомъ кипяченіе, чередующееся съ отгонками спирта нѣсколько десятковъ часовъ, удалось выдѣлить даже болѣе того спирта, чѣмъ при первой отгонкѣ. Дальше опытъ былъ прекращенъ вслѣдствіе

утраты вещества. Выдѣленный спиртъ послѣ обычнаго высушиванія кипѣлъ съ термометромъ Аншютца очень постоянно при 139° при 745 мм.; низшихъ порцій нѣсколько капель. Но всеже и такимъ путемъ спирта получено гораздо менѣе теоретическаго количества. Для установленія природы спирта онъ былъ окисленъ, какъ описано выше при спиртѣ изъ амина, при чемъ полученъ кетоциклопентанъ, кипящій 128°—129° и дававшій оксимъ, плавившійся при 57°; продуктъ окисленія спирта и въ этомъ случаѣ обнаруживалъ реакцію на алдегидъ, но его образуется очень мало. Интересно, что небольшое количество низшихъ порцій спирта, полученнаго изъ углеводорода, обнаруживало запахъ, отличный отъ запаха высшихъ порцій спирта. Этотъ запахъ напоминаетъ нѣсколько запахъ плѣсени.

Сопоставляя изложенные выше факты, естественно придти къ заключенію, что полученный нами углеводородъ C_5H_8 и спиртъ $C_5H_{10}O$, несмотря на постоянство признаковъ, каковы постоянная температура кипѣнія углеводорода и спирта, ведутъ себя при химическихъ превращеніяхъ какъ смѣси преобладающихъ количествъ пятичленныхъ соединеній съ небольшой примѣсью четырехчленныхъ. Т. е.

```
                                          CH2———————CH
углеводородъ представляется какъ бы смѣсью |          ||   съ
                                          CH2\      /CH
                                              \CH2/
CH2—C=CH2,
|    |
CH2—CH2
```

при чемъ первый находится въ далеко преобладающемъ количествѣ. Спиртъ относится тоже какъ смѣсь преобладающихъ количествъ

```
                  CH2———————CHOH
щихъ количествъ   |          |      съ небольшимъ количествомъ
                  CH2\      /CH2
                      \CH2/
CH2—CH—CH2OH.
|    |
CH2—CH2
```

Если это такъ, то, принимая во вниманіе, что исходный аминъ имѣлъ строеніе

```
CH2—CH—CH2NH2
|    |
CH2—CH2
```

не только по полученію изъ нитрила, но и на основаніи отличій отъ изомернаго

```
CH2———————CH.NH2
|          |
CH2\      /CH2
    \CH2/
```

слѣдуетъ признать, что при разложеніи азотистокислой соли происходитъ глубокая изомеризація углероднаго скелета для циклическихъ соединеній, представляющая первый сравнительно простой случай. Перегруппировка углеродныхъ связей въ аминахъ предѣльныхъ наблюдалась до сихъ поръ только для такихъ соединеній, гдѣ группа CH_2NH_2 связана съ третичнымъ атомомъ углерода, т. е. для аминовъ общей формулы $\begin{matrix} R \\ R \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C.CH_2NH_2$. Итересно было бы прослѣдить, насколько наклонность къ изомеризаціи связана съ величиною и динамическими особенностями цикловъ различной величины, т. е. будутъ ли другіе амины общей формулы $\begin{matrix} (CH_2)_n \\ CH_2-CH.CH_2NH_2 \end{matrix}$ подвергаться подобной же изомеризаціи.

Изъ этихъ послѣднихъ изученъ былъ по отношенію къ азотистой кислотѣ Даллемъ въ лабораторіи Франшимона и почти одновременно мною аминъ $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>CH-CH_2NH_2$. Въ отличіе отъ тетраметилениламина изъ этого амина глявнымъ образомъ образуется первичный спиртъ строенія $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>CH-CH_2OH$. Образуется ли рядомъ съ первичнымъ и вторичный въ малыхъ количествахъ надлежитъ выяснить новыми опытами. Съ другой стороны интересно, будутъ ли изомеризоваться амины съ большими циклами, какъ гексаметилениламинъ $\begin{matrix} CH_2-CH.CH_2NH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$.

Относительно промежуточныхъ продуктовъ изомеризаціи, которыхъ уловить не удается, возможны лишь предположенія, изъ которыхъ не лишено вѣроятности такое, что изомеризація амина $\begin{matrix} CH_2-CH-CH_2NH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$ въ пентаметиленовыя производныя протекаетъ черезъ бициклическій углеводородъ $\begin{matrix} CH_2-CH \\ | \quad\quad | \\ CH_2-CH \end{matrix}\!\!>CH_2$, который далѣе переходитъ въ $\begin{matrix} CH_2 - CH \\ | \quad\quad \| \\ CH_2 \quad CH \\ \diagdown CH_2 \diagup \end{matrix}$. Изомеризація эта была бы ана-

логична той, которая имѣетъ мѣсто для продуктовъ дѣйствія діазоуксуснаго эфира на бензолъ: и здѣсь первымъ продуктомъ

```
                                          CH ——————— CH—CH.COOH
                                          ||          \  /
является бициклическое соединеніе CH\         /CH              ,
                                      \CH=CH/
```

которое (весьма легко) переходитъ въ производное гептаметилена

```
CH ——CH═══CH
||         |
CH\        /CH.COOH ¹)
   \CH=CH/
```

, а также нѣкоторымъ менѣе изученнымъ реакціямъ въ ряду терпеновъ, гдѣ происходитъ переходъ соединеній бициклическихъ въ моноциклическія.

Состояніе въ растворѣ солей нѣкоторыхъ надкислотъ.

Л. Писаржевскаго.

Я упоминалъ уже на страницахъ этого журнала о томъ, что перекиси торія, цирконія и церія и имъ подобныя проще всего разсматривать, какъ соли перекиси водорода.

Тогда же я высказалъ мнѣніе, что было бы цѣлесообразно распространить такое воззрѣніе и на надкислоты на томъ основаніи, что онѣ также выдѣляютъ перекись водорода при дѣйствіи кислотъ, т. е., другими словами, относятся, какъ соли перекиси водорода.

Съ этой точки зрѣнія надкислоты, напр. надмолибденовыя, надвольфрамовыя и надурановыя должны быть соедененіями формулъ: $WO_2(OH)(O_2H)$, $WO_2(O_2H)_2$, $MoO_2(OH)(O_2H)$, $MoO_2(O_2H)_2$, $UO_2(OH)(O_2H)$ и $UO_2(O_2H)_2$. Теоретически возможно, конечно, предположить существованіе надкислотъ съ большимъ еще содержаніемъ перекиси водорода, напр. $Mo(O_2H)_6$, $W(O_2H)_6$ и $U(O_2H)_6$.

Такой взглядъ на надкислоты требуетъ допущенія способности группъ MoO_2, UO_2 и др. подобныхъ играть роль металловъ.

Въ такомъ допущеніи нѣтъ ничего новаго, ибо намъ извѣстны соединенія, гдѣ эти группы играютъ роль металловъ, напр. $UO_2(NO_3)_2$, UO_2SO_4, UO_2Cl_2, MoO_2Cl, WO_2Cl_2, MoO_2SO_4 и т. под.

---

[1]) Buchner. Berl. Ber. 31, 2241. *1898*.

[2]) Brave u. Buchner. Berl. Ber. 34. 982, *1901*.

Такія соединенія, которыя въ растворѣ играютъ одновременно роль и кислоты и основанія, Бредигъ называетъ амфотерными электролитами.

Схема ихъ диссоціаціи слѣдующая:

$$\text{(кислот. функція) I. } ROH \rightleftarrows \overset{-}{RO} + \overset{+}{H}$$
$$\text{(основн. функція) II. } ROH \rightleftarrows \overset{+}{R} + \overset{-}{OH}$$

Можно себѣ легко представить, что молибденовая, вольфрамовая, урановая и другія подобныя кислоты относятся въ водномъ растворѣ, какъ амфотерные электролиты.

Возьмемъ, напр., вольфрамовую H_2WO_4 или $WO_2(OH)_2$; она можетъ диссоціировать, съ одной стороны, по схемѣ:

$$WO_2(OH)_2 \rightleftarrows WO_2'' + 2OH^{\cdot}$$

съ другой по схемѣ:

$$WO_2(OH)_2 \rightleftarrows WO_4'' + 2H^{\cdot}$$

такое соединеніе можетъ, сообразно первой схемѣ, реагировать съ перекисью водорода, какъ кислотой:

$$WO_2(OH)_2 + H(O_2H) = WO_2(OH)(O_2H) + H_2O$$
$$WO_2(OH)_2 + 2H(O_2H) = WO_2(O_2H)_2 + 2H_2O$$

Полученныя такимъ образомъ надкислоты могутъ въ свою очередь распадаться по двумъ схемамъ. Возьмемъ для примѣра одну изъ надвольфрамовыхъ, напр., $WO_2(OH)(O_2H)$; она можетъ диссоціировать, во первыхъ, какъ соль перекиси водорода:

$$WO_2(OH)(O_2H) \rightleftarrows WO_2(OH)^{\cdot} + O_2H'$$

и

$$WO_2(OH)(O_2H) \rightleftarrows WO_2^{\cdot\cdot} + O_2H' + OH'$$

и, наконецъ:

$$WO_2(OH)(O_2H) \rightleftarrows WO_2(O)(O_2)'' + 2H^{\cdot}$$

А это послѣднее распаденіе указываетъ на то, что надвольфрамовая, какъ кислота, можетъ еще давать соли, замѣщая водородъ металломъ, напр. $WO_2(ONa)(O_2Na)$; къ такимъ солямъ относятся надвольфрамовыя и надмолибденовыя соли, полученныя Пешаромъ, Мутманомъ и Меликовымъ со мною.

Такъ, напр., каліевая соль надвольфрамовой к., полученная Меликовымъ и мною $K_2WO_8 + H_2O$, есть кислая соль надвольфрамовой кислоты $WO(O_2H)_4$; формула этой соли: $WO(O_2K)_2(O_2H)_2$.

Формулы надкислотъ я предлагаю писать такъ, напр. для надвольфрамовой $WO_2(OH)(O_2H)$, — $H_2(O_2)WO_3$; для $WO_2(O_2H)_2$, —

— $H_2(O_2)_2WO_2$; для приведенной каліевой соли: $K_2H_2(O_4)_4WO$. Такія формулы указываютъ, съ одной стороны, на то, что эти соединенія представляютъ собою кислоты, съ другой, что они суть соли перекиси водорода. Соли же такихъ надкислотъ, напр. $Na_2(O_2)_2WO_2$, представляютъ собой, слѣдовательно, соли перекиси водорода, какъ двуосновной кислоты, часть водорода которой замѣщена натріемъ, часть WO_2.

Натріевая соль надурановой кислоты.

Надурановая кислота очень легко получается въ видѣ свѣтложелтаго осадка при взаимодѣйствіи между $UO_2(NO_3)_2$ и перекисью водорода; здѣсь также какъ при взаимодѣйствіи между азотнокислымъ торіемъ и H_2O_2 (см. мою статью—«Дѣйствіе H_2O_2 и NaOCl на окиси цирконія, церія и торія», помѣщенную въ 1902 году на стран. 483 этого журнала), послѣдняя, какъ кислота, вытѣсняетъ изъ соли другую кислоту по уравненію:

$$UO_2(NO_3)_2 + 2H(O_2H) = UO_2(O_2H)_2 + 2HNO_3;$$

полученная такимъ образомъ надурановая $UO_2(O_2H)_2$ гидролизуется по уравненію:

$$UO_2(O_2H)_2 + H_2O = UO_2(OH)(O_2H) + H(O_2H)$$

и получается извѣстная въ свободномъ состояніи надурановая кислота $UO_2(OH)(O_2H)$.

Другой надурановой кислоты въ свободномъ состояніи пока неизвѣстно, но теоретически можно, конечно, съ точки зрѣнія развиваемаго мною взгляда на надкислоты, предположить не только существованіе еще кислоты $UO_2(O_2H)_2$, но и $UO(O_2H)_4$, $U(O_2H)_6$ и промежуточныхъ. Какъ увидимъ ниже, можно считать вѣроятнымъ, что въ видѣ солей существуетъ кислота $UO(OH)(O_2H)_3$. Натріевая соль этой кислоты Na_4UO_8 въ водномъ растворѣ обладаетъ довольно сильной щелочной реакціей. Это обстоятельство въ связи съ опытами взбалтыванія растворовъ этой соли съ эфиромъ [1]) указываетъ на то, что соль въ водномъ растворѣ гидролизуется съ отщепленіемъ свободнаго ѣдкаго натра и свободной перекиси водорода; эти послѣдніе частью взаимно связываютъ другъ друга въ перекись натрія (см. опыты Кальверта) [2]), частью остаются свободными и въ растворѣ

---

[1]) См. мою замѣтку «Нѣсколько словъ о надвольфрамовой, надмолибденовой и надурановой кислотахъ». Ж. Р. Х. О. *1902*, вып. 5., а также мою диссертацію—«Перекиси и надкислоты» (*1902* г.) стр. 170—173.

[2]) Zeit. phys. Ch. 38. 513.

получается сложный случай равновѣсія между перекисью водорода, ѣдкимъ натромъ, перекисью натрія, остаткомъ разложившей ея соли и не разложившейся солью.

Если такой растворъ соли ($^1/_{20}$ молярный) оставить стоять, то черезъ 3—4 часа начинаетъ изъ раствора выпадать осадокъ надурановой кислоты; если къ раствору прибавить избытокъ перекиси водорода, то выпаденіе осадка происходитъ значительно позже; то же самое происходитъ при прибавленіи избытка ѣдкаго натра. Если же прибавить очень большой избытокъ перекиси водорода, то происходитъ разложеніе со значительнымъ выдѣленіемъ кислорода и осадокъ выпадаетъ скорѣе.

Для болѣе подробнаго изученія этой соли мною была опредѣлена ея электропроводность и измѣненіе этой электропроводности съ разбавленіемъ.

Только при концентраціяхъ, начиная съ разбавленія $V = 128$, можно опредѣлять электропроводность этой соли, употребляя пла-

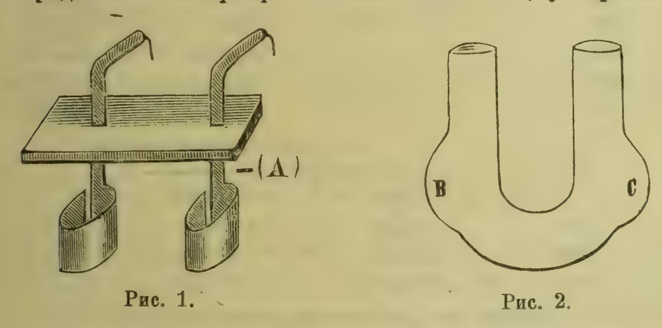


Рис. 1. Рис. 2.

тинированные платиновые электроды; начиная же съ разбавленія $V = 64$ и особенно съ $V = 32$, начинается уже замѣтное разложеніе раствора съ выдѣленіемъ кислорода; причемъ это послѣднее настолько сильно, что мѣшаетъ наблюденіямъ.

Поэтому, начиная съ разбавленія $V = 8$, до $V = 128$, опредѣленія велись съ электродами изъ бѣлой жести, которые не дѣйствуютъ каталитически на растворъ соли.

Электроды имѣли видъ полыхъ цилиндровъ (см. рис. 1), причемъ они должны быть вырѣзаны изъ одного куска; ибо, если этого не сдѣлать и припаять къ нимъ, напр., въ мѣстѣ (A) проволоку, то мѣсто спая сильно разлагаетъ растворъ каталитически (то же было замѣчено Кальвертомъ при изслѣдованіи растворовъ перекисей щелочныхъ металловъ, причемъ онъ употреблялъ такіе же электроды).

Электроды эти помѣщались въ U-образный сосудъ формы, изобра-

женной на рисункѣ 2. Расширенія въ мѣстахъ *B* и *C* устроены для того, чтобы при разбавленіи можно было, покачивая сосудъ, хорошо перемѣшать содержимое; ниже концентраціи $V = 128$ (собственно даже уже при $V = 64$) опредѣлять электропроводность въ этомъ сосудѣ не возможно въ виду слишкомъ большого сопротивленія; поэтому отъ $V = 64$ до $V = 1024$ опредѣленія велись въ обыкновенномъ оствальдовскомъ сосудѣ съ платинированными платиновыми электродами. Электропроводность выражена въ обратныхъ омахъ. Температура опытовъ 25°.

Данныя электропроводности.

A) *V*	μ (U-образный сосудъ)	μ (оствальд. сосудъ)	μ (оствальд. сосудъ)
8	76,96		
16	92,48		
32	111,36		
64	131,84	134,4	133,5
128		148,2	147,91
256		151,04	151,21
512		150,1	150,33
1024		149,4	149,59

V	μ (U-образный сосудъ)	
8	75,81	76,02
16	91,38	92,00
32	111,21	110,91
64	132,1	131,91

Среднее изъ вышеприведенныхъ опытовъ

8	76,26
16	91,95
32	111,16
64	132,92
128	148,05
256	151,12
512	150,21
1024	149,49

Какъ видно изъ этой таблицы, электропроводность сначала увеличивается съ разбавленіемъ, а затѣмъ, начиная съ $V = 256$, уменьшается.

Данныя электропроводности указываютъ на то, что соединеніе Na_4UO_8 относится въ растворѣ не какъ соль обыкновенной кислоты. Эти данныя находятся въ согласіи съ опытами взбалтыванія растворовъ соли съ эфиромъ, указывающими на распаденіе Na_4UO_8 въ

растворѣ съ выдѣленіемъ перекиси водорода, и съ тѣмъ обстоятельствомъ, что растворъ Na_4UO_8 имѣетъ сильно щелочную реакцію.

Все это можно объяснить предположивъ, что соединеніе Na_4UO_8 есть соль очень слабой кислоты $UO(OH)(O_2H)_3$ формулы $UO(ONa)(O_2Na)_3$ или $Na_4(O_2)_3UO_2$; эта соль гидролизуется въ растворѣ по уравненію, положимъ, такому:

$$2Na_4(O_2)_3UO_2+5H_2O=2Na_2H_2(O_2)_2UO_3+H_2O_2+NaO.OH+3NaOH$$

Полученная такимъ образомъ соль $Na_2H_2(O_2)_2UO_3$ является, положимъ, солью также слабой кислоты $UO(OH)_2(O_2H)_2$, но менѣе слабой, чѣмъ $UO(OH)(O_2H)_3$, и поэтому съ того момента, какъ начинаетъ появляться эта кислота въ растворѣ, она присоединитъ къ себѣ немного больше $NaOH$, чѣмъ $UO(OH)(O_2H)_3$ или, другими словами, она будетъ меньше, чѣмъ послѣдняя, гидролизована съ отпаденіемъ ѣдкаго натра и поэтому электропроводность немного уменьшится.

Но при продолжительномъ дѣйствіи воды, конечно, и эта кислота будетъ гидролизоваться дальше, пока не получится кислота $UO_2(OH)(O_2H)$, которая, какъ нерастворимая, выпадаетъ изъ раствора.

Электропроводность KVO_4 и $K_8V_5O_{26}+2H_2O$.

Изслѣдованіе электропроводности этихъ соединеній я предпринялъ съ цѣлью рѣшить вопросъ, относятся ли они въ растворѣ какъ соли кислотъ и, если такъ, то есть ли первое изъ нихъ соль одноосновной кислоты или двухосновной (въ послѣднемъ случаѣ формулу соли пришлось бы удвоить) и относится ли второе такъ же, какъ соль двухосновной кислоты, или нѣтъ.

Опыты производились при температурѣ 25° въ оствальдовскомъ сосудѣ съ платинированными платиновыми электродами.

Электропроводность выражена въ обратныхъ омахъ.

Растворъ KVO_4 при разведеніи $v=32$ и даже $v=64$ немного разлагается въ соприкосновеніи съ платинированными платиновыми электродами съ выдѣленіемъ кислорода; происходящее при этомъ выдѣленіе пузырьковъ газа мѣшаетъ опредѣленію электропроводности при названныхъ разведеніяхъ и поэтому пришлось ограничиться опредѣленіемъ электропроводности, начиная съ разбавленія $v=128$. Растворъ же соли $K_8V_5O_{26}+2H_2O$ разлагается такъ незначительно, что вполнѣ возможно наблюденіе даже при $v=32$.

Данныя электропроводности KVO_4.

v		μ I		II		III		Среднее μ
128	—	134,4	—	135,2	—	134,8	—	134,8
256	—	137,5	—	138,5	—	—	—	138,0
512	—	139,9	—	139,4	—	—	—	139,2
1024	—	140,3	—	140,8	—	140,0	—	140,36

Отсюда $\Delta = \mu_{1024} - \mu_{128} = 5{,}56$.

Я вычислилъ изъ данныхъ Оствальда для электропроводности цѣлаго ряда одноосновныхъ кислотъ $\Delta = \mu_{1024} - \mu_{128}$ и нашелъ, что это Δ колеблется между 4 и 6,8.

Очевидно отсюда, что KVO_4 есть соль одноосновной надванадіевой кислоты HVO_4.

$^1/_8K_8V_5O_{26}$

v		μ I		II		Среднее	
32	—	92,03	—	92,09	—	92,06	
64	—	103,00	—	103,50	—	103,25	
128	—	107,40	—	107,50	—	107,45	$\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32} = 24{,}16$
256	—	113,10	—	114,94	—	114,02	
512	—	115,20	—	115,68	—	115,44	
1024	—	116,04	—	116,40	—	116,22	

Такое Δ должно указывать на то, что это соль двухосновной кислоты, но отношеніе въ этомъ соединеніи K:V:O противорѣчитъ такому допущенію; если бы $K_8V_5O_{26}$ было соединеніемъ непрочнымъ, то можно было бы думать, что аналитическія данныя невѣрны; однако же это соединеніе очень постоянно, не разлагается почти совсѣмъ при раствореніи (см. ниже) и очень легко получается въ видѣ кристаллическаго однороднаго порошка.

Съ другой стороны $\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32}$ для двухосновныхъ кислотъ въ огромномъ большинствѣ случаевъ равно 21—22 и лишь у немногихъ кислотъ доходитъ до 24.

Поэтому можно считать вѣроятнымъ, что $K_8V_5O_{26} + 2H_2O$ есть двойная соль:

$$3K_4V_2O_{12} + 4KVO_4 + 4H_2O$$

представляющая собою двойное соединеніе соли четырехосновной пирокислоты съ солью одноосновной метакислоты.

Такая формула для этой соли была предложена П. Меликовымъ и мною на основаніи нашихъ изслѣдованій.

Съ точки зрѣнія развиваемаго мною взгляда на надкислоты слѣдуетъ писать формулу этой соли:

$$3[K_2(O_2)_2VO]_2O + 4K(O_2)VO_2 + 4H_2O.$$

Въ первой изъ составныхъ частей этой двойной соли:

$$\begin{array}{ccc} K_2(O_2)_2VO & & OV(O_2)_2K_2 \\ & \diagdown O_2 \diagup & \end{array}$$

приходится допустить замѣщеніе обоихъ атомовъ водорода перекиси водорода ванадіемъ или вѣрнѣе остаткомъ $[K_2(O_2)_2VO]$.

Мнѣ вообще это кажется мало вѣроятнымъ, ибо Кальвертъ вѣдь нашелъ, что только при избыткѣ ѣдкой щелочи въ растворѣ перекись водорода можетъ играть роль двухосновной кислоты [1]). Поэтому я до сихъ поръ и допускалъ, что перекись водорода реагируетъ съ кислотами H_2MoO_4, H_2WO_4 и имъ подобными, какъ одноосновная кислота, и получаемыя соли $WO_2(O_2H)_2$, $MoO_2(O_2H)_2$ и другія, имъ подобныя, соли перекиси водорода, какъ одноосновной кислоты; и только въ присутствіи такого сильнаго основанія какъ KOH, NaOH и т. п. можетъ замѣститься и другой атомъ водорода металломъ (K, Na и т. п.). Теперь же, однако, приходится допустить, что существуютъ случаи, когда и второй атомъ перекиси водорода можетъ замѣститься радикаломъ, подобнымъ выше написанному. Но тогда можно сказать, что можетъ быть это и вообще возможно, можетъ быть, напр., соль KVO_4 (и другія всевозможныя соли надкислотъ) не нужно разсматривать, какъ соль перекиси водорода, одинъ водородъ который замѣщенъ каліемъ, а другой ванадиломъ: $K(O_2)VO_2$, а можно считать ее каліевой солью надкислоты $HO—V\begin{cases}(O_2)\\ O\end{cases}$, представляющей собою соль перекиси водорода, оба водорода которой замѣщены остаткомъ (HO)VO. Конечно, возможно и такое разсмотрѣніе, и какой изъ этихъ двухъ взглядовъ справедливѣе,—я не берусь доказывать.

Какъ то, такъ и другое разсмотрѣніе указываетъ, что надкислоты и ихъ соли такъ же, какъ перекиси торія, цирконія, церія, барія, кальція, калія, натрія и т. п., суть соли перекиси водорода, опираясь на то, что при дѣйствіи кислотъ эти соединенія выдѣляютъ перекись водорода и, съ другой стороны, сами образуются при дѣйствіи перекиси водорода по уравненіямъ, напр.:

---

[1]) Zeit. f. physik. Ch. 38, 513.

1) $UO_2(NO_3)_2 + 2H(O_2H) = UO_2(O_2H)_2 + 2HNO_3$
2) $WO_2(OH)_2 + H(O_2H) = WO_2(OH)(O_2H) + H_2O$
3) $WO(OH)_4 + 2KOH + 4H_2O_2 = K_2H_2(O_2)_4WO + 6H_2O$
и т. п.

Вотъ сущность развиваемаго мною взгляда на надкислоты и ихъ соли; замѣщены ли водороды перекиси водорода—оба остатками вродѣ ванадила, уранила, вродѣ приведеннаго мною выше ($K_2(O_2)_2VO$), или одинъ водородъ замѣщенъ такимъ остаткомъ, другой—металломъ, есть уже вопросъ, рѣшить который съ достаточной степенью вѣроятности врядъ ли возможно.

Мои формулы надкислотъ и ихъ солей вовсе не имѣютъ того значенія, какое имѣютъ формулы строенія; онѣ лишь указываютъ на то, что названныя соединенія суть соли перекиси водорода.— Формула, напр., $Na_2(O_2)_2WO_2$ указываетъ на то, что отвѣчающее ей соединеніе есть соль перекиси водорода какъ двухосновной кислоты, часть водорода которой замѣщена натріемъ, часть остататкомъ WO_2, подобно тому какъ формула $AlK(SO_4)_2$ указываетъ на то, что часть водорода сѣрной кислоты замѣщена алюминіемъ, часть—каліемъ, не связывая съ этимъ никакого представленія о строеніи этого соединенія.

Зависимость скорости разложенія при катализѣ солей нѣкоторыхъ надкислотъ отъ распаденія ихъ въ растворѣ съ отщепленіемъ перекиси водорода.

Занимаясь изслѣдованіемъ электропроводности солей надкислотъ, я замѣтилъ, что растворы нѣкоторыхъ изъ этихъ солей въ соприкосновеніи съ платинированными платиновыми электродами разлагаются съ выдѣленіемъ кислорода: при нѣкоторыхъ соляхъ это выдѣленіе кислорода довольно значительно, при другихъ слабо, при иныхъ—едва замѣтно.

Съ другой стороны, я нашелъ, что многія надкислоты и ихъ соли разлагаются въ растворѣ съ отщепленіемъ свободной перекиси водорода.

Сопоставленіе этихъ фактовъ навело меня на мысль, что, быть можетъ, скорость разложенія при катализѣ надкислотъ и ихъ солей платинированными платиновыми электродами находится въ зависимости отъ степени ихъ распаденія въ растворѣ на соотвѣтствующія

кислоты и перекись водорода; чѣмъ больше это распаденіе, тѣмъ больше концентрація свободной перекиси водорода въ растворѣ и по всей вѣроятности, тѣмъ больше скорость.

Подкрѣпленіе моего предположенія я нашелъ въ наблюденіи, сдѣланномъ Бредигомъ [1]) и Мюллеромъ-фонъ-Бернекомъ.

Эти изслѣдователи замѣтили, что скорость реакціи при катализѣ перекиси водорода коллоидальными растворами платины и золота меньше въ щелочномъ растворѣ, чѣмъ въ нейтральномъ.

Отсюда они заключили, что щелочи даютъ съ перекисью водорода въ растворѣ соединенія, какъ это и подтвердили потомъ изслѣдованія Кальверта [2]).

Для провѣрки моего предположенія я изслѣдовалъ катализъ $NaBO_3$, KVO_4 и $K_8V_5O_{26}$.

Опыты производились при 25° въ оствальдовскомъ сосудѣ для опредѣленія электропроводности, при чемъ катализаторомъ служили обыкновенно платинированные платиновые электроды.

Сосудъ, въ которомъ производились опыты, помѣщался въ термостатѣ нѣсколько наклонно, чтобы выдѣляющійся кислородъ не задерживался подъ электродами.

Отъ времени до времени я бралъ по 2 к. с. раствора и титровалъ перманганатомъ.

Параллельно были произведены опыты взбалтыванія растворовъ упомянутыхъ солей съ эфиромъ для опредѣленія концентраціи свободной перекиси водорода въ растворѣ.

Растворы были приготовлены такъ, что всѣ они были одинаковой концентраціи по отношенію къ общему количеству перекиси водорода. Именно, $^1/_{15}$ молярные для $NaBO_3$ и KVO_4 и $^{10}/_{1425}$ молярный для $K_8V_5O_{26}$. (Первыя двѣ соли заключаютъ одну молекулу перекиси водорода въ одной молекулѣ соли, послѣдняя же содержитъ въ своей молекулѣ 9,5 молекулъ перекиси водорода).

Опыты взбалтыванія съ эфиромъ [3]).

Опыты произведены при температурѣ 25°. При этой температурѣ коэффиціентъ распредѣленія перекиси водорода между эфиромъ и водой равенъ 0,0625.

---

[1]) Zeit. physik. Ch. 31. 294 (*1899*).

[2]) Zeit. physik. Ch. 38. 513 (*1901*).

[3]) Относительно опытовъ взбалтыванія съ эфиромъ я хочу обратить вниманіе на одно обстоятельство. Дѣло въ томъ, что если взболтать эфиръ съ вод-

$\frac{10}{1425}$ $K_8V_5O_{26}$.

2 к. с. водн. фазы

28,2 }
28,35 } к. с. $^1/_{20}$ $KMnO_4$

28,27 к. с.
0,48 к. с. соотв. свободной
27,79 к. с. связанной H_2O_2

20 к. с. эфира

0,4 }
0,2 } к. с. $^1/_{20}$ $KMnO_4$.

0,3 к. с.; слѣд. въ 2 к. с. водн. фазы 0,48 к. с. соотв. своб. H_2O_2.

Изъ данныхъ опыта слѣдуетъ, что разложено всего 1,7% соли или только 1,7% всей перекиси водорода находятся въ свободномъ состоянiи и 98,3% въ связанномъ.

$\frac{1}{15}$ KVO_4.

2 к. с. водн. фазы

28,2 }
28,1 } к. с. $^1/_{20}$ $KMnO_4$

28,15 к. с.
1,44 к. с. соотв. своб. H_2O_2
26,71 к. с. соотв. связанной

20 к. с. эфира

0,9 }
0,95 } к. с. $^1/_{20}$ $KMnO_4$
0,85 }

0,9 к. с.; слѣдов. въ 2 к. с. водн. фазы 1,44 к. с. соотв. своб. H_2O_2

Слѣдовательно, въ растворѣ находится 5,1% перекиси водорода въ свободномъ состоянiи и 94,9% въ связанномъ.

$\frac{1}{15}$ $NaBO_3$

2 к. с. водн. фазы

25,8 }
25,6 } к. с. $^1/_{20}$ $KMnO_4$

25,7 к. с.
15,32 к. с. соотв. свободной
10,38 к. с. связанной H_2O_2

10 к. с. эфира

4,7 }
4,9 } к. с. $^1/_{20}$ $KMnO_4$
4,8 }

4,8 к. с.; слѣдов. въ 2 к. с. водн. фазы 15,32 к. с. соотв. своб. H_2O_2.

Изъ данныхъ опыта вытекаетъ, что 59,6% соли разложены или, что 59,6% всей перекиси водорода находятся въ растворѣ въ свободномъ состоянiи.

нымъ растворомъ сѣрной кислоты, то такой растворъ обезцвѣчиваетъ небольшое количество перманганата. Это нужно имѣть всегда въ виду при титрованiи эфирной фазы, особенно при титрованiи слабыхъ растворовъ разведеннымъ напр. $^1/_{100}$ норм. перманганатомъ. При этомъ слѣдуетъ всегда сдѣлать параллельный опытъ титрованiя смѣси соотвѣтствующихъ количествъ эфира и сѣрной кислоты и изъ числа к. с. перманганата, истраченныхъ на титрованiе эфирной фазы, вычесть число к. с., потраченныхъ на титрованiе эфира въ параллельномъ опытѣ.

Катализъ KVO_4.

I. Время, протекшее отъ начала реакціи, въ минутахъ.	I. Число к. с. $KMnO_4$ ($^1/_{20}$), истраченное на 2 к. с. $^1/_{15}$ KVO_4.	II. Время, протекшее отъ начала реакціи, въ минутахъ.	II. Число к. с. $^1/_{20}$ $KMnO_4$, истрачен. на 2 к. с. $^1/_{15}$ KVO_4.
30 мин.	25,7 к. с.	120 мин.	23 к. с.
66 »	24,6 »	960 »	9 »
98 »	23,6 »	1080 »	7,8 »
133 »	22,7 »	1200 »	6,7 »
260 »	19,8 »		
420 »	16,5 »		
1386 »	5,5 »		
1446 »	5,2 »		
1566 »	4,5 »		

Катализъ $K_8V_5O_{26}$.

I. Время, протекшее отъ начала реакціи, въ минутахъ.	I. Число к. с. $^1/_{20}$ $KMnO_4$, истр. на 2 к. с. $^{10}/_{1425}$ $K_8V_5O_{26}$.	II. Время, протекшее отъ начала реакціи, въ минутахъ.	II. Число к. с. $^1/_{20}$ $KMnO_4$, истрачен. на 2 к. с. $^{10}/_{1425}$ $K_8V_5O_{26}$.
80 мин.	25,4 к. с.	180 мин.	24 к. с.
204 »	23,6 »	1080 »	16 »
402 »	21,3 »	1260 »	15 »
1482 »	14,0 »	1560 »	13,6 »
1662 »	13,1 »		
1842 »	12,5 »		

Катализъ $NaBO_3$.

Время, протекшее отъ начала реакціи, въ минутахъ	Число к. с. $^1/_{20}$ $KMnO_4$, истраченное на 2 к. с. $^1/_{15}$ $NaBO_3$
6 мин.	23,4 к. с.
12 »	20,2 »
18 »	18,5 »
30 »	14,5 »
48 »	10,9 »
60 »	9 »
78 »	6,8 »
102 »	4,7 »
132 »	3 »
180 »	1,7 »

Для того, чтобы быть увѣреннымъ, что во время опытовъ не измѣнилось нѣсколько каталическое дѣйствіе нашего катализатора (платинир. платин. электродовъ) былъ сдѣланъ послѣ предыдущихъ опытовъ еще одинъ опытъ съ KVO_4.

Этотъ опытъ показалъ (какъ видно изъ приложенныхъ ниже кривыхъ), что ничто не измѣнилось.

Катализъ KVO_4

Время, протекшее отъ начала реакціи въ минутахъ.	Число к. с. $^1/_{20}$ $KMnO_4$, истраченное на 2 к. с. $^1/_{15}$ KVO_4.
180 мин.	21,6 к. с.
1020 »	8,4 »
1320 »	5,9 »
1500 »	4,9 »

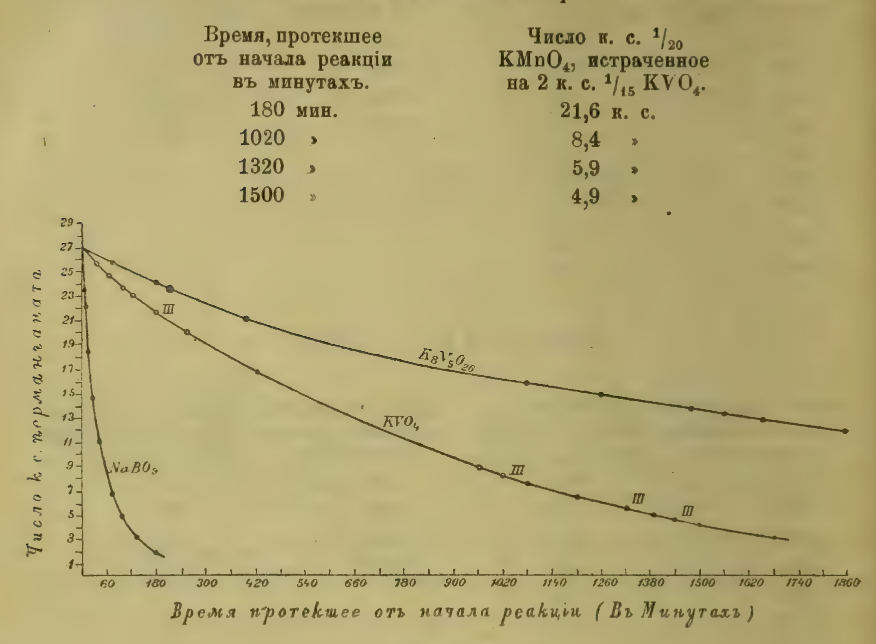


Рис. 3.

Построенныя на этомъ рис. 3 кривыя даютъ возможность легко вычислить время, въ которое успѣла разложиться половина всей заключающейся въ нашихъ соляхъ перекиси водорода.

Оказалось, что въ раств. $K_8V_5O_{26}$ половина разлагается въ 1566 м.
» » » » KVO_4 » » » 618 »
» » » » $NaBO_3$ » » » 33 »

Изъ опытовъ же взбалтыванія съ эфиромъ слѣдуетъ, что въ растворѣ:

$K_8V_5O_{26}$ 1,7% всей H_2O_2 находится въ свободномъ состояніи
KVO_4 5,1% » H_2O_2 » » » »
$NaBO_3$ 59,6% » H_2O_2 » » » »

т. е., гдѣ меньше всего въ растворѣ свободной перекиси водорода, тамъ и скорость реакціи наименьшая.

Главнымъ опредѣляющимъ факторомъ скорости здѣсь является, слѣдовательно, степень разложенія соли или, другими словами, концентрація свободной перекиси водорода.

Я сказалъ главнымъ факторомъ, но очень возможно, что не единственнымъ.

Ближайшее подробное изслѣдованіе будетъ предметомъ особой работы.

Въ заключеніе мнѣ хочется сказать нѣсколько словъ о состояніи въ растворѣ натріевой соли надборной кислоты.

Какъ мы видѣли сейчасъ, при температурѣ 25° эта соль разлагается въ растворѣ съ выдѣленіемъ 59,6% заключающейся въ ней перекиси водорода.

Свободная же борная кислота, какъ показали мои опыты, не соединяется вовсе въ растворѣ съ перекисью водорода (при 25°). Именно, при опытахъ взбалтыванія съ эфиромъ раствора борной кислоты съ избыткомъ перекиси водорода коэффиціентъ распредѣленія 0,0625 не только не уменьшается, но даже нѣсколько увеличивается, что указываетъ на то, что находящаяся въ эфирѣ борная кислота (она, хотя и очень мало, но все же растворима въ эфирѣ) соединяется съ H_2O_2, и въ эфирномъ растворѣ существуетъ свободная надборная кислота, въ водномъ же растворѣ она или совершенно разложена на борную и H_2O_2, или существуетъ лишь въ очень незначительномъ количествѣ, и это—при избыткѣ перекиси водорода.

На основаніи сказаннаго, я думаю, что при 25° въ водномъ растворѣ $NaBO_3$ не существуетъ этой соли, какъ таковой; она распадается по уравненію:

$$Na(O_2)BO + H_2O \rightleftarrows NaO_2H + HBO_2$$

т. е. на перекись натрія и метаборную кислоту; перекись натрія, въ свою очередь, частью распадается (см. Кальвертъ l. c.) на NaOH и H_2O_2:

$$NaO_2H + H_2O \rightleftarrows NaOH + H(O_2H)$$

часть выдѣлившагося NaOH можетъ соединиться съ HBO_2 [или вѣрнѣе съ $B(OH)_3$, ибо, какъ показалъ Каленбергъ [1]), въ растворѣ всегда находится лишь $B(OH)_3$] въ борнокислый натрій, и въ концѣ концовъ въ растворѣ существуютъ одновременно въ равновѣсіи: борнокислый натрій, борная кислота, NaO—OH, перекись водорода, ѣдкій натръ и вѣроятно незначительные слѣды надборнаго натрія $NaBO_3$. Такъ дѣло обстоитъ при 25°. При пониженіи температуры происходитъ, повидимому, образованіе все большихъ и большихъ количествъ $NaBO_3$, по уравненію:

$$NaO_2H + (OH)BO = Na(O_2)BO + H_2O$$

[1]) Zeit. phys. Chem. 20. 547.

и при 0°, вѣроятно, въ растворѣ находится почти исключительно неразложенная $NaBO_3$.

Это можно заключить изъ того, что Констамъ и Беннетъ опредѣлили электропроводность $NaBO_3$ при 0°, при чемъ они ничего не говорятъ о разложеніи ея платинированными электродами.

Кромѣ того найденная ими $\Delta = 9$ вѣроятно была бы иная, если бы при 0° $NaBO_3$ распадалась въ растворѣ также, какъ при высшихъ температурахъ.

Резюмируя все вышесказанное, мы приходимъ къ слѣдующимъ выводамъ:

1) Соединеніе Na_4UO_8 есть, вѣроятно, соль очень слабой кислоты $UO(OH)(O_2H)_3$ или $H_4(O_2)_3UO_2$, сильно гидролизованной въ растворѣ съ отщепленіемъ ѣдкаго натра и перекиси водорода, причемъ получается сложный случай равновѣсія между неразложенной солью и ея продуктами разложенія.

2) Данныя электропроводности KVO_4 и $K_8V_5O_{26} + H_2O$ въ связи съ отношеніемъ въ этихъ соляхъ K : V даютъ право заключить, что первая есть соль одноосновной кислоты, а вторая—двойное соединеніе солей четырехосновной пиронадкислоты и одноосновной метанадкислоты.

3) При 25° $K_8V_5O_{26}$ почти не распадается въ растворѣ съ выдѣленіемъ перекиси водорода; KVO_4 распадается нѣсколько больше, но все же очень незначительно.

4) При 25° надборный натрій распадается въ растворѣ съ выдѣленіемъ 59,6% всей заключающейся въ немъ перекиси водорода; при чемъ въ растворѣ находятся лишь незначительные слѣды $NaBO_3$ рядомъ съ ѣдкимъ натромъ, перекисью натрія, борнокислымъ натріемъ, борной кислотой и свободной перекисью водорода. Съ пониженіемъ температуры происходитъ образованіе все большаго и большаго количества $NaBO_3$ и при 0° въ растворѣ находится почти исключительно $NaBO_3$ и почти нѣтъ свободной перекиси водорода.

5) Скорость разложенія при катализѣ растворовъ KVO_4, $K_8V_5O_{26}$ и $NaBO_3$ находится въ зависимости отъ степени разложенія этихъ солей въ растворѣ съ выдѣленіемъ H_2O_2: чѣмъ больше концентрація свободной перекиси водорода въ растворѣ, тѣмъ больше и скорость.

Лейпцигъ,
Лабораторія Физико-Химическаго Института.
17 іюля 1902 года.

Дѣйствіе перекиси водорода на двууглекислыя соли.

П. Казанецкаго.

Въ предыдущихъ моихъ изслѣдованіяхъ предметамъ изученія было дѣйствіе перекиси водорода на углекислыя сили [1]). Настоящимъ изслѣдованіемъ, предпринятымъ по предложенію проф. П. Г. Меликова, я имѣю въ виду изучить дѣйствіе перекиси водорода на двууглекислыя соли. Меликовъ и Писаржевскій при дѣйствіи перекиси водорода на буру получили метанадборнонатріевую соль и свободную борную кислоту [2]). Аналогичное явленіе наблюдается и при дѣйствіи перекиси водорода на кислыя углекислыя соли, т. е. выдѣляется угольная кислота и получаются продукты, тождественные съ тѣми, которые были изслѣдованы при дѣйствіи перекиси водорода на углекислыя соли. Объектами изслѣдованія служили двууглекаліевая соль и двуугленатріевая соль.

Двууглекаліевая соль была обработана 30%-й перекисью водорода, взятой въ десять разъ больше разсчитаннаго количества. Спиртомъ (4 — 5 объемовъ) изъ раствора былъ выдѣленъ осадокъ, который послѣ фильтрованія и промыванія спиртомъ и эфиромъ былъ подвергнутъ изслѣдованію.

Для опредѣленія активнаго кислорода взято 0,3105 гр. вещества, на титрованіе пошло 57 куб. с. $^1/_{10}$ $KMnO_4$, что составляетъ 0,0456 гр. или 14,7% кислорода.

Для опредѣленія углекислоты взято 0,4530 гр. вещества, на титрованіе пошло 40 к. с. $^1/_{10}$ KOH, что составляетъ 0,088 гр. или 19,42% углекислоты.

Для опредѣленія калія взято 0,4985 гр. вещества, на титрованіе пошло 44,3 к. с. $^1/_{10}$ H_2SO_4, что составляетъ 0,17277 гр. или 34,67% калія.

Результаты анализа даютъ слѣдующее отношеніе между активнымъ кислородомъ, углекислотой и каліемъ:

$$O\ (акт.) : CO_2 : K = 2,08 : 1 : 2.$$

Продуктъ, полученный мною при дѣйствіи перекиси водорода на поташъ, имѣетъ составъ $K_2CO_5 + 2^1/_2H_2O$ и отношеніе между тѣми же составными частями даетъ такое: O (акт). : CO_2 : K = 2 : 1 : 2.

Двуугленатріевая соль при тѣхъ же условіяхъ, т. е. при дѣйствіи 30%-ой перекиси водорода въ количествѣ, въ десять разъ большемъ вычисленнаго, и при осажденіи спиртомъ (4—5 объемовъ)

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 34, 202 и 388.

[2]) Зап. Имп. Акад. Наукъ, 9, 33.

даетъ соединенія, составъ которыхъ отвѣчаетъ продуктамъ, полученнымъ Танатаромъ при дѣйствіи перекиси водорода на соду [1]).

Анализъ одного соединенія слѣдующій.

Для опредѣленія активнаго кислорода взято 0,3758 гр. вещества, на титрованіе пошло 44,8 к. с. $^1/_{10}$ $KMnO_4$, что составляетъ 0,03584 гр. или 9,56% кислорода.

Для опредѣленія углекислоты взято 0,4304 гр. вещества, на титрованіе пошло 52 к. с. $^1/_{10}$ KOH, что составляетъ 0,1144 гр. или 26,58% углекислоты.

Для опредѣленія натрія взято 0,3353 гр. вещества, на титрованіе пошло 40,2 к. с. $^1/_{10}$ H_2SO_4, что составляетъ 0,09246 гр. или 27,57% натрія.

Эти данныя указываютъ на слѣдующее отношеніе между активнымъ кислородомъ, углекислотой и натріемъ:

$$O\ (\text{акт.}) : CO_2 : Na = 1 : 1 : 2.$$

Танатаромъ полученъ продуктъ состава $Na_2CO_4 + {}^1/_2H_2O$, въ которомъ отношеніе между тѣми же составными частями такое, какое въ полученномъ мною соединеніи.

Анализъ второго соединенія далъ слѣдующіе результаты:

Для опредѣленія активнаго кислорода взято 0,2368 гр. вещества, на титрованіе пошло 40 к. с. $^1/_{10}$ $KMnO_4$, что составляетъ 0,03208 гр. или 13,55% кислорода.

Для опредѣленія углекислоты взято 0,4268 гр. вещества, на титрованіе пошло 54,4 к. с. $^1/_{10}$ KOH, что составляетъ 0,11968 гр. или 28,04% углекислоты.

Для опредѣленія натрія взято 0,4104 гр. вещества, на титрованіе пошло 49,9 к. с. $^1/_{10}$ H_2SO_4, что составляетъ 0,11477 гр. или 27,96% натрія.

Отношеніе между активнымъ кислородомъ, углекислотой и натріемъ получается слѣдующее: O (акт.) : CO_2 : $Na = 1,32 : 1 : 1,9$, т. е такое, какое наблюдается въ соединеніи, полученномъ Танатаромъ при дѣйствіи избытка перекиси водорода на соду и имѣющемъ составъ $Na_2CO_4 + {}^1/_2H_2O_2 + H_2O$. Для устраненія сомнѣнія, не происходитъ ли измѣненія въ составѣ двуугленатріевой соли при раствореніи въ водѣ, былъ произведенъ слѣдующій опытъ. Двуугленатріевая соль была растворена въ водѣ и избыткомъ спирта вновь была выдѣлена, отфильтрована, промыта спиртомъ и эфиромъ. Послѣ анализа отношеніе между натріемъ и углекислотой оказалось неизмѣненнымъ, т. е. оно равнялось $Na : CO_2 = 1,25 : 1$, взятая же мною кислая угленатріевая соль имѣла отношеніе между тѣми-же составными частями такое: $Na : CO_2 = 1,22 : 1$. Такимъ обра-

[1]) Berl. Ber. 32, 1544.

зомъ, дѣйствіе перекиси водорода на двууглекислыя соли сопровождается выдѣленіемъ угольной кислоты и образованіемъ соединеній, аналогичныхъ полученнымъ при дѣйствіи перекиси водорода на среднія углекислыя соли. Если считать перекись водорода кислотой, остается невыясненнымъ, почему, несмотря на избытокъ реактива, не происходитъ выдѣленія углекислоты изъ среднихъ солей и образованія перекиси натрія.

Одесса, Университетъ.

О полученіи закиси азота.

А. Лидова.

Не смотря на кажущуюся простоту полученія закиси азота нагрѣваніемъ азотноаммоніевой соли согласно уравненію:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

тѣмъ не менѣе обычно практикуемый пріемъ нагрѣванія этой соли въ колбѣ требуетъ большой осторожности и даетъ въ большинствѣ случаевъ газъ, содержащій значительную примѣсь азота, окиси азота, а также иногда и другихъ газовъ. Какъ указываетъ Тило, [1]) при заводскомъ полученіи жидкой закиси азота, въ виду значительной опасности переработки заразъ большихъ количествъ азотноаммоніевой соли, единовременная загрузка чугунныхъ ретортъ не превышаетъ 16 — 18 килограммовъ и нерѣдко наблюдается, что выдѣляющійся при бурномъ теченіи реакціи газъ содержитъ такъ много несгущаемыхъ или трудно сгущаемыхъ газовъ, что выходъ жидкой закиси азота не превышаетъ 85%. По его указаніямъ въ газовой смѣси, если употреблявшаяся соль содержала примѣсь хлористыхъ солей, наблюдается присутствіе соляной кислоты, хлора, окиси азота, азотноватаго ангидрида и амміака. По другимъ даннымъ, какъ частая примѣсь закиси азота наблюдается присутствіе свободнаго кислорода.

Для очистки газа передъ его сгущеніемъ онъ пропускается черезъ растворъ желѣзнаго купороса, а затѣмъ черезъ растворъ ѣдкаго натра.

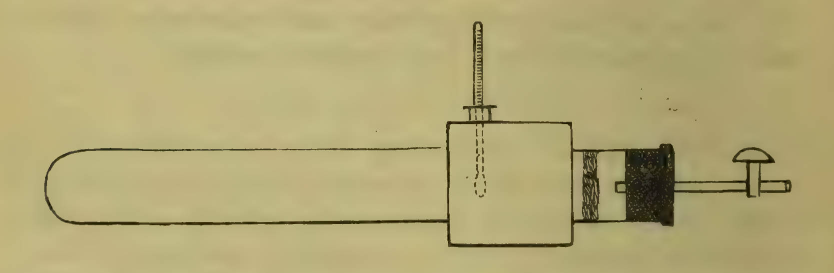
---

[1]) Chemik. Zeit. 18, 532.

Храненіе приготовленной закиси азота тоже представляетъ довольно хлопотливую задачу, такъ какъ этотъ газъ хорошо растворимъ въ водѣ и другихъ жидкостяхъ, включая даже жирныя и тяжелыя минеральныя масла.

Нижеизображенный простой приборъ даетъ возможность готовить совершенно безопасно во всякое время какое угодно количество сухой и чистой закиси азота.

Въ тугоплавкую трубку, длиною 40 — 50 сантиметровъ и діаметромъ 2 сантиметра, помѣщается смѣсь 60% прокаленнаго сухого морского песка и 40% высушенной въ термостатѣ при 105° азотноаммоніевой соли, измельченной возможно совершенно. Въ передній конецъ закладывается немного волокнистаго азбеста и вставляется пробка съ отводной трубкой съ краномъ. На трубку надѣвается небольшой алюминіевый термостатъ (кубической формы, размѣрами 12 сантиметровъ), въ верхней части котораго имѣется небольшое отверстіе для термометра, шарикъ котораго располагается вблизи трубки. При началѣ работы задвигаютъ термостатъ на самый задній конецъ трубки и нагрѣютъ его до температуры 260°—285°. Выдѣляющаяся закись азота быстро вытѣсняетъ воздухъ изъ прибора и когда явится увѣренность, что весь воздухъ вытѣсненъ, то отводную трубку соединяютъ съ двумя промывными стклянками Тищенко. Въ первую наливается водный растворъ желѣзнаго купороса или щелочной растворъ сѣрнистонатріевой соли для поглощенія окиси азота, а во вторую эмульсія изъ измельченнаго въ порошокъ и обезвоженнаго повторной промывкой желѣзнаго купороса въ крѣпкой сѣрной кислотѣ. Такимъ путемъ задерживаются и послѣдніе слѣды окиси азота; газъ получается совершенно сухой и чистый, что провѣрено нѣсколькими анализами его, при чемъ азотъ опредѣлялся прокаливаніемъ со смѣсью магнія и извести, а содержащійся въ газѣ кислородъ по привѣсу трубочки съ металлической мѣдью. Если поддерживать температуру въ указанныхъ выше пре-



дѣлахъ, то токъ газа получается очень равномѣрный. Закрывъ по окончаніи работы кранъ и заперевъ зажимами промывныя стклянки, приборъ остается наполненнымъ закисью азота и годнымъ во всякое время для дальнѣйшей работы.

Изъ органическаго отдѣленія химической лабораторіи Университета св. Владиміра.

Дѣйствіе фенилгидразина на эфиръ муравьиной кислоты.

Л. Байдаковскаго и С. Реформатскаго.

Пехманъ [1]), изучая условія образованія водородистаго формазила (азогидразина), нашелъ, что онъ образуется, между прочимъ, при дѣйствіи избытка фенилгидразина на муравьиный эфиръ. Эту реакцію авторъ объясняетъ такъ, что сначала образуется при этомъ формилфенилгидразинъ (I), который затѣмъ отъ дѣйствія второй частицы гидразина даетъ гидразинъ (II); а при потерѣ послѣднимъ двухъ атомовъ водорода (черезъ окисленіе) получается, наконецъ, и азогидразинъ (III):

$$\text{I. } HCOOC_2H_5 + C_6H_5.NH{-}NH_2 = C_6H_5.NH{-}NH(COH) + \\ + C_2H_5.OH$$

$$\text{II. } C_6H_5.NH{-}NH(COH) + C_6H_5.NH{-}NH_2 = \\ C_6H_5.NH{-}NH{-}CH{=}N{-}NH.C_6H_5 + H_2O$$

$$\text{III. } C_6H_5.NH{-}NH{-}CH = N{-}NH{-}C_6H_5 + O = \\ C_6H_5.N = N{-}CH = N{-}NH.C_6H_5 + H_2O$$

Фриръ и Шерманъ [2]) отрицаютъ правильность этого объясненія, такъ какъ, по ихъ опытамъ, формилфенилгидразинъ съ фенилгидразиномъ не даетъ гидразина даже въ присутствіи хлористаго цинка.

Намъ казалось страннымъ, во-первыхъ почему муравьиный эфиръ, заключающій въ своей структурной формулѣ алдегидную группу, реагируетъ съ фенилгидразиномъ не карбониломъ прежде всего, а

---

[1]) Berl. Ber. 25, 3179 (*1892*).

[2]) Centr.-Blatt, *1896*, II, 468.

группой—OC_2H_5, во-вторыхъ, если это вѣрно, то почему дальнѣйшее дѣйствіе фенилгидразина не приводитъ къ образованію гидразона и, наконецъ, желательно было выяснить, почему одни изслѣдователи приписываютъ формилфенилгидразину т. пл. 140°, а другіе 145°.

Приведенныя соображенія послужили намъ поводомъ къ провѣркѣ изслѣдованій надъ дѣйствіемъ фенилгидразина на формилфенилгидразинъ. Попутно намъ пришлось также выработать наилучшій способъ полученія послѣдняго.

Результатъ этой работы таковъ: 1) при дѣйствіи эквивалентныхъ количествъ муравьинаго эфира и фенилгидразина дѣйствительно получается формилфенилгидразинъ; 2) дѣйствіе фенилгидразина на формилфенилгидразинъ, по всей вѣроятности, приводитъ къ образованію гидразина, но выдѣлить его не удается; вмѣсто того получаются продукты распада гидразина, которые нами и опредѣлены; 3) температура плавленія формилфенилгидразина 145°; а величина 140° есть результатъ неполной чистоты продукта и 4) найдено, что наиболѣе легко и выгодно получить формилфенилгидразинъ непосредственнымъ дѣйствіемъ фенилгидразина на муравьиный эфиръ.

Полученіе формилфенилгидразина. Его получали раньше: дѣйствіемъ фенилгидразина 1) на формамидъ въ присутствіи уксусной кислоты (Юстъ)[1]), 2) на муравьиную кислоту (Брунеръ[2]) и Бамбергеръ[3]) и этотъ способъ рекомендуется Бейльштейномъ[4]) и наконецъ, 3) на ортомуравьиный эфиръ (Клайзенъ)[5]); Пехманъ[6]) же, работавшій раньше Бруннера и Бамбергера, вскользь указываетъ на дѣйствіе фенилгидразина на муравьиный эфиръ, какъ на наилучшій способъ полученія формилфенилгидразина. Выходы не указаны.

Кромѣ этого Клайзенъ[7]), для полученія натріеваго производнаго формилфенилгидразина рекомендуетъ дѣйствовать этилатомъ натрія на смѣсь муравьинаго эфира и фенилгидразина; разлагая же полученный продуктъ уксусной кислотой, онъ получаетъ и самый формилфенилгидразинъ съ выходомъ въ 79%.

---

[1]) Berl. Ber. 19, 1201.
[2]) Monatsh. 18, 528 (*1897*).
[3]) Berl. Ber. 30, 1264 (*1897*).
[4]) Handb. B. 4, S. 662.
[5]) Lieb. Ann. 287, 368.
[6]) Berl. Ber. 25, 3186 (*1892*).
[7]) Lieb. Ann. 287, 370.

При провѣркѣ способа Бруннера и Бамбергера мы нашли, что выходъ опредѣляется здѣсь всего лишь въ 30% и кромѣ того реакція протекаетъ очень бурно, такъ что необходимо приливать кислоту къ фенилгидразину по каплямъ и реакцію вести при охлажденіи.

Гораздо лучше идетъ дѣло при непосредственномъ дѣйствіи фенилгидразина на муравьиный эфиръ. Здѣсь опыты разнообразились нами слѣдующимъ образомъ: смѣсь названныхъ веществъ оставлялась при комнатной температурѣ въ присутствіи растворителей (эфиръ, бензолъ) или безъ нихъ; и затѣмъ, когда опытъ показалъ, что растворители излишни, то вели реакцію при нагрѣваніи.

Изъ поставленныхъ опытовъ наиболѣе удобнымъ оказался слѣдующій: смѣсь эквивалентныхъ количествъ фенилгидразина и муравьинаго эфира въ колбѣ съ вертикальнымъ холодильникомъ нагрѣвается на слабо кипящей водяной банѣ (лучше въ сосудѣ съ водой, нагрѣтой до 60°) до тѣхъ поръ, пока прекратится стеканіе капель изъ холодильника. На это требуется около 3 часовъ. По охлажденіи вся масса загустѣваетъ въ сплошную кристаллическую массу. Ее отфильтровываютъ съ сосалкой и промываютъ холоднымъ эфиромъ. Получается почти безцвѣтный продуктъ съ т. пл. 144°—145°. При недостаточной промывкѣ наблюдались и низшія температуры плавленія: 140°, 142°; но уже послѣ одной, много—двухъ кристаллизацій устанавливалась постоянная т. пл. 145°.

Хотя выходъ формилфенилгидразина, получаемаго по нашему способу, больше лишь на 3% сравнительно съ выходомъ, получаемымъ по способу Клайзена, тѣмъ не менѣе, меньшая цѣнность примѣняемыхъ матеріаловъ и большая простота выполненія опыта даетъ преимущество предлагаемому Пехманомъ и нами способу.

Опредѣленіе азота въ полученномъ продуктѣ дало слѣдующій результатъ:

	Найдено:		Вычислено для $C_7H_8N_2O$:	Для $C_9H_{12}N_2O$:
	I	II		
N	20,40%	20,60%	20,58%	17,10%

Такимъ образомъ несомнѣно, что при дѣйствіи фенилгидразина на муравьиный эфиръ получается не гидразонъ $C_6H_5.NH—N=CH.OC_2H_5$, а формилфенилгидразинъ по слѣдующему уравненію:

$$C_6H_5.NH—NH_2+OC_2H_5.COH=C_2H_5.OH+C_6H_5.NH—NH(COH)$$

Такое теченіе реакціи можетъ быть объяснено только лишь бо́льшей склонностью фенилгидразина реагировать съ группой OC_2H_5, чѣмъ съ карбонильнымъ кислородомъ.

Дѣйствіе фенилгидразина на формилфенилгидразинъ. Реакція эта видоизмѣнялась слѣдующимъ образомъ: эквивалентныя количества названныхъ тѣлъ нагрѣвались въ колбѣ съ вертикальнымъ холодильникомъ, или на водяной банѣ, или на голомъ огнѣ, короткое время или долгое (до двухъ сутокъ), безъ участія постороннихъ тѣлъ, или въ присутствіи ихъ (въ присутствіи уксуснокислаго натрія или хлористаго цинка). Во всѣхъ случаяхъ замѣчалось разложеніе взятыхъ тѣлъ съ выдѣленіемъ амміака и карбиламина.

Констатировавъ фактъ разложенія, мы приступили къ изслѣдованію его продуктовъ. Для этого смѣсь эквивалентныхъ количествъ фенилгидразина и формилфенилгидразина сначала въ теченіе часа нагрѣта была на водяной банѣ, а затѣмъ подвергнута была перегонкѣ съ термометромъ. Сначала перегонка шла очень медленно, а затѣмъ температура быстро поднялась до 180°—190° и началось энергичное кипѣніе; температура скоро достигла 230°, но болѣе не повышалась. При этомъ замѣчено было выдѣленіе безцвѣтнаго газа съ амміачнымъ запахомъ; газъ этотъ при поджиганіи горѣлъ голубымъ пламенемъ. Въ перегонѣ, кромѣ воды, получилась жидкость и какое-то кристаллическое тѣло, твердое же тѣло осталось и въ перегонной колбѣ.

Жидкій продуктъ извлеченъ былъ изъ перегона эфиромъ, эфирный растворъ просушенъ на хлористомъ кальціи и, по отгонкѣ эфира, остатокъ фракціонированъ. Послѣ ряда перегонокъ выдѣлены слѣдующія фракціи: 1) 79° — 81°; 2) 165° — 170°; 3) 180°—185° и 4) 220° — 240° (весьма мало).

Первыя фракціи при нагрѣваніи дали характерный по запаху нитробензолъ, который для большей увѣренности переведенъ былъ въ анилинъ; а послѣдній доказанъ былъ по полученію изъ него карбиламина при дѣйствіи щелочи и хлороформа. Это былъ бензолъ.

Вторая фракція имѣла столь характерный запахъ фенилкарбиламина (его т. кип. 166°), что было излишне приводить другія доказательства.

Третья фракція и по температурѣ кипѣнія, и по запаху, и по реакціямъ (съ бѣлильной известью, съ хлороформомъ въ присутствіи щелочи, съ двухромокислымъ каліемъ и сѣрной кислотой) не оставляла сомнѣнія, что содержитъ анилинъ.

Четвертая фракція, полученная въ очень маломъ количествѣ, содержала слѣды фенилгидразина (т. кип. 242°).

После многократной кристаллизаціи твердыхъ продуктовъ, полученныхъ въ перегонѣ, удалось выдѣлить два: одинъ плавился при 126°, а другой—при 145°. Для перваго, получаемаго въ очень незначительномъ количествѣ, удалось лишь опредѣлить содержаніе въ немъ азота (11,2%), характеръ же этого продукта остался не выясненнымъ.

Элементарный анализъ продукта съ т. пл. 145° далъ слѣдующія числа:

	Найдено:	Вычислено для $C_7H_8N_2O$:
C	61,60%	61,76%
H	6,10%	5,88%
N	20,34%	20,58%
O	11,96%	11,78%

т. е. перегнался неизмѣненный формилфенилгидразинъ.

Для опредѣленія газообразныхъ продуктовъ мы поступали такъ: колба, въ которой помѣщена была смѣсь формилфенилгидразина и фенилгидразина, снабжена была холодильникомъ и пріемникомъ, который соединенъ былъ съ двумя промывалками, содержащими бромъ и воду; дальше стояли двѣ стклянки съ ѣдкимъ кали ($KOH : H_2O = 1 : 2$), а послѣ нихъ—еще двѣ промывалки съ соляной кислотой и наконецъ отводная трубка, соединенная съ небольшимъ газометромъ.

Перегонка, по прежнему, шла очень бурно; въ пріемникѣ собиралась красная жидкость; бромъ въ первой стклянкѣ обратился въ кашеобразную массу, а во второй измѣнился мало. Растворъ ѣдкаго кали, отъ паровъ брома, окрасился въ красноватый цвѣтъ и надъ растворомъ собралось немного густого темнобураго масла, которое дней черезъ десять обратилось въ сплошной кубическій кристаллъ. Соляная кислота, видимо, поглощала много газовъ, такъ какъ въ періодъ перегонки происходило сильное разогрѣваніе ея. Выходившій изъ отводной трубки непоглощенный газъ собранъ былъ въ газометрѣ.

Содержимое стклянокъ съ бромомъ промыто было слабой щелочью и обработано эфиромъ, по отгонкѣ котораго продуктъ былъ перекристаллизованъ. Онъ плавился при 118°—120°. Судя по температурѣ плавленія это—триброманилинъ $C_6H_2Br_3.NH_2$ (его т. пл. 119,6°); образовался же онъ, вѣроятно отъ дѣйствія брома на анилинъ [1]).

Кристаллическое тѣло, оказавшееся въ первой стклянкѣ съ ѣдкимъ кали, плавилось при 88°—89°; это былъ дибромбензолъ

[1]) Lieb. Ann., **44**, 291; Lieb. Ann., 53, 50.

$C_6H_4Br_2$ (его т. пл. 89°), образовавшійся какъ результатъ дѣйствія брома на бензолъ.

При выпариваніи содержимаго стклянокъ съ соляной кислотой получено было кристаллическое тѣло, которое лишь въ незначительномъ количествѣ растворялось въ безводномъ спиртѣ; остатокъ содержалъ главнымъ образомъ хлористый аммоній — результатъ взаимодѣйствія амміака и соляной кислоты.

Газы изъ газометра пропущены были чрезъ солянокислый растворъ полухлористой мѣди, при чемъ значительная часть ихъ поглотилась, часть же вновь собрана была надъ водой. Этотъ послѣдній газъ не растворялся замѣтно ни въ водѣ, ни въ спиртѣ, имѣлъ нейтральную реакцію, не горѣлъ и горѣнія не поддерживалъ. Это былъ азотъ.

Растворъ полухлористой мѣди, поглотившій часть газа, при нагрѣваніи вновь выдѣлялъ этотъ газъ; онъ былъ нейтраленъ, нерастворимъ въ водѣ и горѣлъ характернымъ голубымъ пламенемъ. Это была окись углерода. Изслѣдуя затѣмъ твердое тѣло, оставшееся въ перегонной колбѣ, мы выдѣлили два вещества: одно съ т. пл. 145°, т. е. неизмѣненный формилфенилгидразинъ, и другое съ т. пл. 178°. Анализъ этого послѣдняго продукта далъ слѣдующіе результаты:

	Найдено:	Вычислено для $C_{14}H_{12}N_4$:
C	71,00%	71,19%
H	5,90%	5,09%
N	23,95%	23,72%

Это есть ничто иное, какъ дифенилтетразолинъ, полученный Бамбергеромъ [1]) при нагрѣваніи формилфенилгидразина:

$$2C_7H_8N_2O = 2H_2O + C_{14}H_{12}N_4$$

Его раціональная формула, по Бамбергеру, такова:

```
            CH
          //  \
         N     N—C6H5
         |     |
  C6H5—N      N
          \  //
           CH
```

Итакъ, при нагрѣваніи формилфенилгидразина съ фенилгидразиномъ, нами выдѣлены слѣдующіе продукты: вода, бензолъ, анилинъ, фенилкарбиламинъ, фенилгидразинъ, дифенилтетразолинъ, амміакъ, окись углерода и азотъ и какой-то кристаллическій продуктъ съ т. пл. 126°.

---

[1]) Berl. Ber. 30, 1263.

Такой результатъ распада можетъ быть выраженъ слѣдующими уравненіями:

1) $2C_6H_5.NH-NH(COH)=C_6H_6+C_6H_5.NH_2+NH_3+N_2+2CO$

2) $2C_6H_5.NH-NH(COH)=2H_2O+C_{14}H_{12}N_4$

3) $3C_6H_5.NH-NH(COH)=3C_6H_5.NC+N_2+NH_3+3H_2O$

Сводя эти три уравненія къ одному, получимъ:

$$7C_6H_5.NH-NH(COH)=5H_2O+C_6H_6+C_6H_5.NH_2+C_6H_5.NC+ \\ +C_{14}H_{12}N_4+2H_2+2NCO+2N_2$$

Приводя эти уравненія, мы игнорируемъ присутствіе фенилгидразина; основаніемъ къ этому можетъ служить поставленный нами отдѣльный опытъ разложенія одного формилфенилгидразина. Онъ далъ намъ тѣ же самые продукты распада, но напр. дифенилтетразолинъ полученъ при этомъ въ крайне незначительномъ количествѣ; слѣдовательно, участіе фенилгидразина здѣсь несомнѣнно, но не только поэтому, а также и потому, что въ перегонѣ получено очень мало неизмѣненнаго фенилгидразина. Съ другой стороны, трудно допустить, чтобы найденные продукты распада явились какъ результатъ разложенія одного фенилгидразина, потому что температура опыта держалась ниже т. кип. фенилгидразина и кромѣ того извѣстно [1]), что онъ разлагается только при продолжительномъ нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ до 300°. Этого условія въ нашемъ опытѣ не было.

Остается предположить, что или фенилгидразинъ, въ присутствіи формилфенилгидразина, испытываетъ разложеніе при низшихъ температурахъ, даже ниже его температуры кипѣнія, но это мало вѣроятно; или же, что эти два тѣла сначала реагируютъ другъ съ другомъ, образуя гидразонъ (какъ это предполагалъ и Пехманъ), который вмѣстѣ съ формилфенилгидразиномъ распадается затѣмъ съ образованіемъ найденныхъ нами продуктовъ. Это предположеніе намъ кажется болѣе вѣроятнымъ и самая реакція можетъ быть выражена слѣдующими уравненіями:

$$1)\ C_6H_5.NH-NH_2+C_6H_5.NH-NH(COH)=H_2O+ \\ C_6H_5-NH-N=CH-NH-NH.C_6H_5$$

$$2)\ 3C_6H_5.NH-N=CH-NH-NH.C_6H_5+C_6H_5.NH-NH(COH)= \\ =C_6H_6+3C_6H_5.H_2N+C_6H_5.NC+C_{14}H_{12}N_4+2NH_3+CO+2N_2$$

Конечно, точность второго уравненія остается недоказанной.

Кіевъ, 27 ноября 1902 г.

---

[1]) J. pract. Chem. 53, 471.

Изъ органическаго отдѣленія химической лабораторіи Университета Св. Владиміра.

Дѣйствіе фенилгидразина на бензойный, уксусный и изовалеріановый эфиры.

Л. Байдаковскаго и И. Слѣпака.

Въ предыдущей статьѣ указано, какъ легко получается формилфенилгидразинъ изъ муравьинаго эфира и фенилгидразина; послѣ этого интересно было выяснить отношеніе эфировъ другихъ кислотъ къ фенилгидразину. Оказалось, что въ этомъ случаѣ аналогичная реакція происходитъ, но съ большимъ трудомъ. При изученіи реакціи съ бензойнымъ эфиромъ, кромѣ искомаго бензоилфенилгидразина, получены еще и другія, не лишенныя интереса, тѣла.

Дѣйствіе фенилгидразина на бензойный эфиръ. Ни на холоду, ни при нагрѣваніи названныхъ тѣлъ въ эфирномъ растворѣ не было замѣтно реакціи. Поэтому мы обратились къ кипяченію смѣси съ вертикальнымъ холодильникомъ въ отсутствіи растворителя; послѣ кипяченія смѣси въ продолженіе 8—12 часовъ по охлажденіи выдѣлялось кристаллическое тѣло, которое было отфильтровано съ сосалкой и фильтратъ вновь подвергнутъ кипяченію въ теченіе 40—45 часовъ; послѣ чего получена вторая кристаллизація, не похожая на первую. По вѣсу полученныя твердыя тѣла составляли 32% относительно вѣса всей смѣси.

Первая кристаллизація, очищенная перекристаллизовкой изъ спирта, плавилась при 167°—168°. Опредѣленіе содержанія въ ней азота дало слѣдующій результатъ.

Найдено	Вычислено для $C_{13}H_{12}N_2O$
N 13,48%	13,39%

Какъ по содержанію азота, такъ и по т. плав. изслѣдуемое тѣло есть бензоилфенилгидразинъ, образовавшійся по слѣдующему уравненію:

$$C_6H_5.NH-NH_2+C_6H_5.COOC_2H_5=C_2H_5.OH+C_6H_5.NH-NH(C_6H_5CO)$$

Раньше это соединеніе было получено Э. Фишеромъ [1]) при дѣйствіи хлористаго бензила на фенилгидразинъ и ему приписана т. пл. 168°. Юстъ [2]) получилъ его при дѣйствіи бензамида на

---

[1]) Lieb. Ann. 190, 125.

[2]) Berl. Ber. 19, 1203.

фенилгидразинъ. Свойства этихъ тѣлъ разнаго полученія вполнѣ сходны, такъ что не оставалось сомнѣнія, что и мы получимъ тотъ же бензоилфенилгидразинъ. Онъ хорошо растворимъ въ спиртѣ, ацетонѣ, хлороформѣ, хуже въ эфирѣ, бензолѣ; въ водѣ очень трудно.

Вторая кристаллизація, по очищеніи, дала тѣло съ т. пл. 160°; по т. пл. и по другимъ свойствамъ пришлось допустить, что это бензоиланилидъ: $C_6H_5.NH(C_6H_5CO)$, и дѣйствительно при обмыливаніи этого продукта соляной кислотой получены анилинъ и бензойная кислота.

Образованіе бензоиланилида можно объяснить двояко: можетъ быть фенилгидразинъ при кипяченіи разложился съ образованіемъ анилина; такое превращеніе фенилгидразинъ испытываетъ при нагрѣваніи до 300° въ запаянной трубкѣ, по уравненію: $2C_6H_5NH-NH_2= =N_2+H_3N+C_6H_6+C_6H_5NH_2$ [1]), послѣдній съ бензойнымъ эфиромъ и далъ бы бензоиланилидъ; но принимая во вниманіе, что въ нашемъ опытѣ указанныхъ выше условій не было, правильнѣе предположить, что бензоиланилидъ образовался отъ разложенія продукта взаимодѣйствія фенилгидразина съ бензойнымъ эфиромъ. Опытъ дѣйствія фенилгидразина на бензойный эфиръ произведенъ также и при нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ.

Наиболѣе благопріятныя условія этого опыта заключаются въ томъ, чтобы нагрѣваніе велось въ теченіе 12 часовъ при температурѣ 210°—220°.

Такъ какъ при этомъ образуются газообразные продукты—при изслѣдованіи оказавшіеся амміакомъ и азотомъ—и обусловливаютъ разрывы трубокъ, то полезно, нагрѣвши 5—6 часовъ, трубку вскрыть и, выпустивъ газы, вновь ее запаять для нагрѣванія. Продуктъ нагрѣванія представляетъ собою кристаллическую массу, пропитанную маслообразнымъ веществомъ.

Отсосавъ масло и перекристаллизовавъ твердое тѣло изъ воднаго спирта, мы получили игольчатые кристаллы съ т. пл. 160°—161°. Анализъ этого тѣла далъ слѣдущіе результаты:

Найдено	Вычислено для $C_{13}H_{11}NO$
C 79,28; 79,12%	C 79,19%
H 6,17; 5,95%	H 5,58%
N 7,58; 7,16; 7,10%	N 7,11%

Такимъ образомъ, продуктъ, кристаллизованный изъ спирта, есть бензоиланилидъ.

---

[1]) J. pr. ch. 53, 471.

При другомъ опытѣ нагрѣванія смѣси въ запаянной трубкѣ, полученный кристаллическій продуктъ мы перекристаллизовали не изъ воднаго спирта, а изъ бензола и получили не иголки, а листочки съ т. пл. 110°—112°, а не 160°—161°.

Анализы этого тѣла не давали постоянныхъ результатовъ, значитъ необходимо было заключить, что мы имѣемъ дѣло не съ химическимъ индивидуумомъ, а со смѣсью.

Оставалось выяснить вопросъ, почему кристаллизація изъ бензола даетъ одинъ продуктъ съ т. пл. 110° — 112°, а изъ спирта другой съ т. пл. 160°.

Были слѣдующія предположенія: 1) бензоиланилидъ (т. пл. 160°) при кристаллизаціи изъ бензола выдѣляется содержащимъ кристаллизаціонный бензолъ и въ такомъ видѣ плавится при 110°—112°; 2) тѣло съ т. пл. 110°—112° при кристаллизаціи изъ воднаго спирта превращается въ бензоиланилидъ съ т. пл. 160°; 3) тѣло съ т. пл. 110°—112° есть смѣсь бензоиланилида съ какимъ-то другимъ веществомъ, которое не можетъ быть отдѣлено при кристаллизаціи изъ бензола.

Первое предположеніе опытомъ не подтвердилось, такъ какъ бензоиланилидъ при кристаллизаціи изъ бензола нисколько не измѣнилъ своей температуры плавленія, слѣдовательно кристаллизаціоннаго бензола не содержитъ.

Для провѣрки второго предположенія тѣло съ т. пл. 110°—112° перекристаллизовано было изъ воднаго спирта и при этомъ дѣйствительно выдѣлялся бензоиланилидъ съ т. пл. 160°, но количество его было незначительно, поэтому было обращено вниманіе на маточный растворъ; изъ него дальнѣйшей кристаллизаціей выдѣленъ былъ продуктъ съ т. пл. 128°. Судя по т. пл. и по другимъ физическимъ свойствамъ, это былъ бензамидъ. Такой выводъ былъ также доказанъ двукратнымъ обмыливаніемъ его щелочью и соляной кислотой.

При кипяченіи съ 10% растворомъ ѣдкаго кали черезъ $^1/_2$ часа почти весь продуктъ перешелъ въ растворъ. При обмыливаніи выдѣлялся газъ щелочной реакціи и съ амміачнымъ запахомъ. Онъ былъ поглощенъ соляной кислотой, при выпариваніи которой получился твердый остатокъ, соленаго охлаждающаго вкуса, легко растворимый въ водѣ, нерастворимый въ спиртѣ; при нагрѣваніи на платиновой пластинкѣ сполна улетучивается, не плавясь, т. е. это былъ нашатырь.

Изъ щелочной жидкости при подкисленіи выдѣлились кристаллы бензойной кислоты съ т. пл. 120°—121°.

Обмыливаніе соляной кислотой дало то же самое.

Такой результатъ, говоря противъ принятія второго предположенія (о превращаемости тѣла съ т. пл. 110° — 112° въ бензоиланилидъ), приводитъ къ заключенію о вѣроятности предположенія третьяго, т. е. что тѣло съ т. пл. 110°—112° есть смѣсь бензоиланилида и бензамида, не раздѣляемая при кристаллизаціи изъ бензола. Прямой опытъ вполнѣ подтвердилъ этотъ выводъ.

Взята была смѣсь 0,5 гр. бензоиланилида и 1,0 гр. бензамида и перекристаллизована изъ бензола: получилось тѣло съ т. пл. 110°—112°; затѣмъ этотъ продуктъ перекристаллизованъ изъ воднаго спирта; получились двѣ кристаллизаціи: первая дала тѣло съ т. пл. 160°, а вторая—съ т. пл. 128°.

Образованіе бензамида, конечно, есть результатъ дѣйствія амміака на бензойный эфиръ.

Дѣйствіе фенилгидразина на уксусный эфиръ. Нагрѣваніе смѣси эквивалентныхъ количествъ названныхъ тѣлъ на голомъ огнѣ въ теченіе 6—8 и болѣе часовъ не привело къ полученію ацетилфенилгидразина; измѣнился при этомъ лишь цвѣтъ смѣси (она краснѣла) и слышенъ былъ запахъ амміака. При нагрѣваніи же въ запаянной трубкѣ въ теченіе 10 часовъ при температурѣ 170° получилось малое количество кристалловъ съ т. пл. 128° — 129°, съ содержаніемъ азота 18,80%, вмѣсто вычисленныхъ для $C_6H_5NHNH(CH_3CO)$=18,66%. Какъ т. пл., такъ и опредѣленіе азота указываетъ, что при данныхъ условіяхъ ацетилфенилгидразинъ получается.

Дѣйствіе фенилгидразина на изовалеріановый эфиръ. И здѣсь полученіе изовалерилфенилгидразина достигнуто было лишь при нагрѣваніи смѣси въ запаянныхъ трубкахъ въ теченіе 12 часовъ при 210°—220°. Выходы незначительны, т. пл. кристаллическаго продукта 141°.

Анализъ его далъ слѣдующіе результаты:

Найдено	Вычислено для $C_6H_5NHNH(C_4H_9CO)$.
C 68,53%	68,75%
H 7,50%	7,33%
N 14,80%	14,56%

Такимъ образомъ, при дѣйствіи фенилгидразина на эфиры органическихъ кислотъ получаются соотвѣтствующія кислотныя производныя фенилгидразина, но реакція даетъ плохіе выходы; исключеніе представляетъ лишь муравьиный эфиръ.

Кіевъ, 27 ноября 1902 г.

Изъ красильной лабораторіи Кіевскаго Политехническаго Института.

Объ анализѣ анилиноваго масла по объемному способу.

В. Г. Шапошникова и студ. Сахновскаго.

Въ 1893 году Рейнгардтъ предложилъ [1]) для опредѣленія анилина и толуидина въ продажномъ анилиновомъ маслѣ объемный способъ, основанный на томъ, что названные амины, растворенные въ избыткѣ бромистоводородной кислоты, легко бромируются при смѣшеніи съ бромноватокаліевою солью. Анилинъ даетъ при этомъ трибромюръ, толуидины—дибромюры. Реакціи протекаютъ, очевидно, слѣдующимъ образомъ:

$$C_6H_5.NH_2.HBr+2HBr+KBrO_3=C_6H_2Br_3NH_2+KBr+3H_2O$$

и $$3C_6H_4.CH_3.NH_2.HBr+3HBr+KBrO_3=3CH_3.C_6H_2.Br_2NH_2+$$
$$+5KBr+6H_2O$$

Бромированіе идетъ такъ легко и гладко, что представлялось весьма интереснымъ выяснить, насколько этотъ способъ является удобнымъ въ лабораторной и заводской практикѣ.

Результаты обслѣдованія, произведеннаго однимъ изъ насъ, были въ свое время опубликованы [2]). Въ томъ видѣ, какъ предложилъ Рейнгардтъ, способъ оказался неудобнымъ. Приготовленіе раствора бромноватокаліевой соли смѣшеніемъ брома съ воднымъ растворомъ ѣдкаго кали и послѣдующимъ кипяченіемъ въ теченіе 2—3 часовъ, связано съ нѣкоторыми обстоятельствами, вліяніе которыхъ при анализѣ трудно уловить и оцѣнить. Взявъ, по указанію Рейнгардта, бромъ и ѣдкое кали въ равночастичныхъ количествахъ, нельзя быть увѣреннымъ въ полнотѣ реакціи: съ одной стороны, бромъ не реагируетъ полностью (жидкость остается желтоватою даже послѣ продолжительнаго кипяченія), съ другой стороны, въ растворѣ можетъ оказаться также и бромноватистокаліевая соль, на необходимость отсутствія которой указываетъ самъ Рейнгардтъ; наконецъ, избытокъ щелочи (бромъ улетучивается отчасти при кипяченіи) прямо вреденъ, ибо онъ нейтрализуетъ часть необходимаго для реакціи избытка бромистоводородной кислоты. Послѣ многихъ опы-

---

[1]) Chemiker-Ztg. 17 (*1893*), 413; Z. f. anal. Chemie 33 (*1894*), 89. Такъ же Lunge, Chemischtechnische Untersuchungsmethoden, 3, 754.

[2]) Вѣстникъ Общества Технологовъ, 3 (1896), стр. 113.

товъ, съ растворомъ приготовленнымъ по Рейнгардту, онъ былъ замѣненъ просто растворомъ готовой бромноватокаліевой соли, которая имѣется нынѣ въ продажѣ очень чистая и представляетъ легко доступный препаратъ.

Продажная соль перекристаллизовывалась изъ горячей воды и затѣмъ растворялась въ количествѣ около 8 гр. въ одномъ литрѣ воды; такой растворъ приблизительно въ 7 разъ слабѣе нормальнаго. Онъ сохраняется весьма хорошо, между тѣмъ какъ растворъ Рейнгардта не только не «довольно постояненъ», но измѣняется непрерывно.

Для растворенія аминовъ служила 25% бромистоводородная кислота, въ количествѣ 60 гр. на 1 гр. основанія; иногда брали и болѣе крѣпкую кислоту, въ соотвѣтственно меньшей пропорціи. Навѣска амина бралась обыкновенно около 5 гр. и растворъ доводился до 500 куб. сант. Для каждаго титрованія слѣдуетъ брать 100, 150 и даже до 200 кб. см. [1]).

Рейнгардтъ устанавливалъ титръ своего бромирующаго раствора по чистому анилину; такъ же дѣлалъ и одинъ изъ насъ при первомъ изслѣдованіи способа. Однако, этотъ пріемъ можетъ представить затрудненія, если не въ научной лабораторіи, то въ заводской; потребляя сотни пудовъ анилиноваго масла, въ то же время наши красильныя и ситцепечатныя фабрики очень часто не имѣютъ въ своихъ лабораторіяхъ химически-чистыхъ аминовъ.

Поэтому, убѣдившись въ удобствѣ и примѣнимости объемнаго способа для опредѣленія достоинства анилиноваго масла, какъ для продажныхъ его сортовъ, такъ и въ болѣе широкихъ предѣлахъ, для смѣсей анилина съ толуидиномъ [2]), путемъ бромированія, мы задались цѣлью выяснить, не представляетъ ли преимуществъ устанавливать титръ раствора бромноватокаліевой соли какимъ-либо инымъ путемъ, напр. по іоду.

Этотъ путь, основанный на реакціи:

$$KBrO_3+6HBr+6KJ=3J_2+7KBr+3H_2O,$$

оказался весьма простымъ, удобнымъ и дающимъ результаты, вполнѣ совпадающіе съ тѣми, которые получаются при установкѣ титра по химически чистому анилину.

---

[1]) Отсчитывая по бюреткѣ съ точностью до 0,1 куб. см., можно ошибиться на $100 \cdot \frac{0,1}{0,2}\,t = 0,25\%$ при $p=0,2$ гр. и только на $100 \cdot \frac{0,1}{0,5}\,t = 0.03\%$, при $p=1,5$ гр. (если $t=0,00515$).

[2]) См. статью въ «В. О. Т.».

Разсчетъ анализа основанъ на соотвѣтствіи въ примѣняемыхъ реакціяхъ трехъ частицъ іода одной частицы бромноватокаліевой соли, одной частицѣ анилина и $1^1/_3$ частицамъ толуидина, или численно:

1 гр. J—0,22083 гр. $KBrO_3$—0,12231 гр. C_6H_7N—0,14061 гр. C_7H_9N.

При установленіи титра, къ 25 кб. см. раствора бромноватокаліевой соли вышеуказанной крѣпости мы прибавляли 5 гр. кристаллическаго іодистаго калія, растворен наго въ небольшомъ количествѣ воды, и 3 кб. см. 25% бромистоводородной кислоты. Выдѣлившійся іодъ титровался растворомъ сѣрноватистонатріевой соли извѣстнаго титра.

Найдено: на 25 кб. см. $KBrO_3$ идетъ 72,6 кб. см. $Na_2S_2O_3$.
(1 кб. см. $Na_2S_2O_3$ соотв. 0,01147 гр. J); отсюда
1 куб. см. $KBrO_3$ соотв. 0,03332 гр. J, или **0,00407 гр. анилина**,
или 0,00468 гр. толуидина.

Установивъ титръ раствора бромноватокаліевой соли по іоду мы провѣрили его также по чистому анилину, образецъ котораго былъ полученъ отъ Кальбаума и кипѣлъ при постоянной температурѣ 182°. Навѣска была взята изъ свѣжеотогнанной порціи этого анилина.

5,0318 гр. чистаго анилина были растворены въ 187,55 гр. 40%-ной бромистоводородной кислоты; разбавлено водою до 500 кб. см. На каждые 25 кб. см. раствора анилина идетъ 61,8 кб. см. $KBrO_3$. На всю навѣску анилина расходуется 1236 кб. см. Слѣдовательно, 1 кб. см. раствора $KBrO_3$ соотвѣтствуетъ **0,00407 гр. анилина**.

Какъ показываютъ найденныя цифры, оба способа даютъ полное совпаденіе результатовъ до пятаго десятичнаго знака включительно.

Конецъ реакціи при титрованіи Рейнгардтъ совѣтовалъ опредѣлять по іодокрахмальной бумажкѣ; мы убѣдились, что пользованіе бумажкою въ этомъ случаѣ не представляетъ никакихъ преимуществъ: при концѣ реакціи жидкость, стоящая поверхъ осадка бромюровъ, становится вполнѣ прозрачною и отъ малѣйшаго избытка бромноватокаліевой соли принимаетъ ясно видный желѣзный оттѣнокъ. Этотъ оттѣнокъ точно опредѣляетъ конецъ титрованія. При значительномъ содержаніи въ анилиновомъ маслѣ толуидиновъ (особенно—ортооснованія), розоватая окраска осадковъ нѣсколько маскируетъ начало появленія желтаго оттѣнка. Но во всякомъ случаѣ, этотъ оттѣнокъ выступаетъ настолько ясно для привыкшаго глаза даже при анализѣ масла темнаго цвѣта, что примѣнять іодокрахмальную бумажку обыкновенно не приходится.

Содержаніе анилина и толуидина въ испытуемомъ маслѣ вычисляется изъ данныхъ анализа по слѣдующимъ формуламъ. Пусть будутъ:

a—навѣска анилиноваго масла въ граммахъ;

n—число куб. см. раствора бромноватокаліевой соли, расходуемыхъ на всю навѣску;

t_i — титръ раствора бромноватокаліевой соли по іоду;

$t_a = 0{,}12231 \times t_i$ — титръ бромноватокаліевой соли по анилину;

$t_m = 0{,}14061 \times t_i$ — титръ бромноватокаліевой соли по толуидину.

Тогда содержаніе анилина въ % равно

$$x_a = t_a \cdot \frac{100}{a} \cdot \frac{nt_m - a}{t_m - t_a}$$

а содержаніе толуидина, также въ %

$$x_m = t_m \cdot \frac{100}{a} \cdot \frac{a - nt_a}{t_m - t_a}.$$

Если $nt_a = a$, то изслѣдуемое масло состоитъ изъ чистаго анилина; если $nt_m = a$, то имѣется чистый толуидинъ.

Въ заключеніе, сообщимъ результаты анализовъ анилиноваго масла, полученнаго съ двухъ большихъ германскихъ фабрикъ анилиновыхъ красокъ:

I. $a = 5{,}0329$ гр.; $n = 1232$ кб. см.; $t_a = 0{,}0407$; $t_m = 0{,}00468$; $x_a = 97{,}15\%$; $x_m = 2{,}84\%$.

II. $a = 5{,}0611$ гр.; $n = 1230$ кб. см.; t_a и t_m тѣ же; $x_a = 91{,}67\%$; $x_m = 8{,}33\%$.

Кіевъ, сентябрь 1902 г.

Изъ лабораторіи Фармацевтическаго Института Юрьевскаго Университета.

О сильновращающемъ лѣвомъ камфенѣ.

И. В. Шиндельмейзера.

Изслѣдуя эфирное масло сибирской пихты [1]), нами была выдѣлена фракція, кипящая отъ 160° до 165° съ лѣвымъ вращеніемъ

---

1) Рецептъ. Изслѣдованіе эфирнаго масла сибирской пихты (9, 10) стр. 130, 146. *1902.*

$(\alpha)_D = -60,45°$. При систематическомъ вымораживаніи изъ этой фракціи получилось кристаллическое терпенное соединеніе съ вращеніемъ $(\alpha)_D = -94,61°$ и т. пл. около 40° и т. кипѣнія 159°—160°. Нужно отмѣтить, что у этого углеводорода, какъ и у его хлористоводороднаго производнаго замѣчалась сильная тенденція улетучиваться и потому очистка сопровождалась съ большими потерями. Сырой углеводородъ содержалъ нѣкоторое количество пинена и плавился очень низко, а хлористоводородное соединеніе сначала имѣло точку плавленія около 130°, очищенное же плавилось около 150°. Съ хлористымъ нитрозиломъ кристаллическое соединеніе не получалось. Оставшійся послѣ вымораживанія камфена пиненъ вращалъ влѣво $(\alpha)_D = -56,10°$ и повидимому содержалъ еще камфенъ. Изъ него получилось нитрозилхлоридное соединеніе съ т. пл. 106°. По всей вѣроятности *l*-пиненъ Н. Д. Зелинскаго [1]) тождественъ съ нашимъ камфеномъ, но первый содержалъ еще примѣсь *l* пинена, чѣмъ и объясняется болѣе низкая точка кипѣнія и плавленія. Постепеннымъ окисленіемъ перманганатомъ окислялся пиненъ, а болѣе устойчивый камфенъ оставался. Для исторической справки укажемъ на то, что *l*-камфенъ съ т. пл. 300° и т. кип. 159° былъ впервые найденъ Голубовымъ [2]) въ маслѣ пихты.

Опредѣленіе угольной кислоты въ карбонатахъ щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ алкалиметрами.

С. А. Фокина.

Опредѣленіе CO_2 въ соляхъ щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ, а также и въ минералахъ, заключающихъ ихъ углекислыя соли, производится часто въ такъ называемыхъ алкалиметрахъ по потерѣ вѣса прибора. Для разложенія берется HCl и HNO_3 (рѣже). Для задержанія соляной кислоты и устраненія, слѣд., потери Фрезеніусъ совѣтуетъ пропускать, какъ удаляющуюся изъ прибора CO_2, такъ и продуваемый воздухъ чрезъ слой пемзы, пропитанной мѣднымъ купоросомъ и затѣмъ прокаленной для получе-

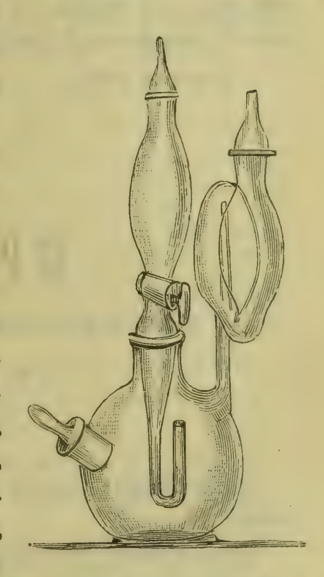
[1]) Протоколы Ж. Р. Х. О. № 8, стр. 118—119. *1902*.

[2]) Ж. Р. Х. О., 20, 477, *1888*.

нія безводной $CuSO_4$. Безъ этой предосторожности результаты анализовъ не считаются надежными.

Я замѣняю HCl и HNO_3 фосфорной кислотой въ избыткѣ, такъ какъ соли типа MeH_2PO_4 для металловъ обѣихъ группъ, о которыхъ идетъ рѣчь, растворимы въ водѣ; вслѣдствіе этого разложеніе и выдѣленіе CO_2 должно быть полное.

Опыты дѣлались съ мѣломъ, доставленнымъ въ нашу лабораторію для испытанія. Содержаніе CaO въ немъ $54{,}05^0/_0$. Изъ двухъ аппаратовъ, бывшихъ подъ руками, удобнѣе оказался аппаратъ Рорбека. Чтобы получать сходящіеся результаты я поступалъ такъ: на навѣски 0,6 — 1,2 гр. бралъ 10 — 12 к. с. раствора H_3PO_4 1:1 (по объему). Послѣ того какъ изъ воронки вся кислота стекаетъ въ нижній резервуаръ и, слѣдовательно, большая часть испытуемаго вещества разложена, я соединяю верхнюю часть аппарата съ газометромъ съ воздухомъ и пропускаю слабый токъ послѣдняго чрезъ аппаратъ. Воздухъ предварительно проходитъ чрезъ сушильный приборъ (употребляемый для органическихъ сожженій). Послѣ этого аппаратъ ставился на азбестовую картонную пластинку съ круглымъ вырѣзомъ, чтобъ можно было дно его подогрѣвать непосредственно очень маленькимъ пламенемъ. Отводя горѣлку и снова приближая, я давалъ жидкости прокипѣть достаточно долго, чтобы вся CO_2 выдѣлилась изъ жидкости и вся известь перешла въ растворъ въ видѣ $Ca(H_2PO_2)_4$. Остываніе производилось тоже при пропускѣ воздуха (по крайней мѣрѣ, въ началѣ—минутъ 5—10) и наступаетъ оно не раньше, какъ чрезъ полчаса.



Нѣсколько предварительныхъ опытовъ показали, что даже при довольно сильномъ токѣ воздуха аппаратъ ничего не теряетъ и привѣса въ добавочной хлоркальціевой трубкѣ (соединенной съ аппаратомъ) не наблюдалось.

Аппаратъ Миллера удобенъ менѣе, такъ какъ пришлифованная пробка въ воронкѣ, содержащей кислоту, не всегда хорошо держитъ и кипятить нужно наклоняя немного приборъ во избѣжаніе выбрасыванія жидкости.

Результаты таковы:

Приборъ Миллера:

Взято вещества:	Потеря CO_2:	% CO_2:
1,032 гр.	0,4384 гр.	42,48
0,6075 »	0,2580 »	42,48
0,6140 »	0,2590 »	42,58
Приборъ Рорбека:		
1,1990 »	0,5092 »	42,44
0,9600 »	0,4076 »	42,46
0,8018 »	0,3412 »	42,55
0,9884 »	0,4195 »	42,44

При указанныхъ предосторожностяхъ испытанія даютъ, слѣдовательно, очень близкіе результаты и нужно имѣть сушильный приборъ для газовъ и газометръ (самый простой), что доступно всякой технической лабораторіи.

5 ноября 1902 г.

ПРОТОКОЛЪ

ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

Р. Ф. Химическаго Общества

9-го января 1903 г.

Предсѣдательствуетъ С. А. Пржибытекъ, вице-предсѣдатель Отдѣленія.

Предсѣдатель сообщаетъ о смерти члена Общества и бывшаго помощника дѣлопроизводителя Отд. Хим. Димитрія Петровича Павлова.

Д. П. Коноваловъ посвящаетъ памяти покойнаго слѣдующія слова:

ПАМЯТИ Д. П. ПАВЛОВА.

5-го января въ скромной квартирѣ на Петербургской сторонѣ скончался бывшій профессоръ Ново-Александрійскаго Института Дмитрій Петровичъ Павловъ. Это имя, быть можетъ, немного говоритъ младшему поколѣнію русскихъ химиковъ. Оно уже давно не встрѣчается на страницахъ спеціальныхъ изданій, но найдется и теперь немалое число лицъ, среди которыхъ оно вызоветъ самыя теплыя и благодарныя воспоминанія.

Д. П. Павловъ родился въ 1851 г.; среднее образованіе получилъ въ Рязанской духовной семинаріи, научное—въ С.-Петербургскомъ Университетѣ. Въ 1873 году, будучи студентомъ, онъ поступилъ въ лабораторію А. М. Бутлерова. Здѣсь обнаружились недюжинныя дарованія Д. П., и здѣсь въ теченіе пяти лѣтъ онъ предпринялъ и, въ отдѣльныхъ частяхъ, закончилъ рядъ работъ, а именно: изученіе синтеза кетоновъ, объ этилизопропилкетонѣ, о реакціи хлорангидридовъ кислотъ съ цинкорганическими соединеніями, изслѣдованіе діамилена, о тетраметилэтиленѣ и его производныхъ и о химической природѣ пинакона. Эта энергичная и плодотворная работа въ области химическаго изслѣдованія обрывается въ 1878 г., когда въ жизни Д. П. происходитъ существенная перемѣна. Онъ оставляетъ лабораторію А. М. Бутлерова, беретъ на себя обязанности лекціоннаго ассистента Д. И. Менделѣева, и вмѣстѣ съ тѣмъ корректуру нашего журнала. Но не только эти обязанности, отнимавшія немало времени,—условія жизни, въ связи съ особенностями характера Д. П., затормозили его дальнѣйшую научную дѣятельность. Общительный, живой нравъ, натура чрезвычайно отзывчивая, окружили Д. П. толпой пріятелей, сдѣлали его другомъ многихъ и врагомъ самому себѣ. Нужно было немало характера, чтобы въ условіяхъ жизни Д. П., кромѣ исполненія прямыхъ обязанностей, находить достаточный досугъ для систематической научной работы. Онъ работалъ отрывками, съ малой надеждой придти къ цѣли и мало-по-малу утрачивая энергію въ работѣ, а физически, въ дѣйствительности, слабая натура начала сказываться.

Въ 1886 году Д. П. перешелъ на должность преподавателя химіи въ Ново-Александрійскій Институтъ, и вскорѣ уже его начали одолѣвать болѣзни. Всегда веселый и бодрый духомъ, онъ долго обманывалъ всѣхъ относительно состоянія своего здоровья и только въ послѣдніе годы болѣзнь его приняла такое теченіе, что стало яснымъ, что дни его сочтены.

Этимъ краткимъ перечнемъ выражается лишь внѣшняя сторона жизни Д. П., и далеко не исчерпывается его значеніе въ средѣ, можно сказать, цѣлаго поколѣнія химиковъ нашей лабораторіи. Безкорыстная, прямая натура, готовый всякому и всегда придти на помощь—Д. П. Павловъ вносилъ съ собой всюду ту теплоту отношеній, тотъ духъ товарищества, который и понынѣ присущъ нашей химической семьѣ. Всѣмъ работавшимъ въ лабораторіи Петербургскаго Университета въ періодъ 1878—1886 годовъ памятна небольшая квартирка Д. П., рядомъ съ лабораторіей, служившая

какъ бы сборнымъ пунктомъ работавшихъ въ лабораторіи. У одинокаго хозяина квартиры всегда имѣлось двѣ-три запасныхъ постели, которыми неизмѣнно и пользовался кто-либо изъ пріятелей Д. П., попавшихъ въ трудное положеніе. Здѣсь царило полное пренебреженіе матеріальными условіями жизни, здѣсь укрѣплялось дружеское общеніе и то бодрое настроеніе, которыя не одному помогли выбраться на дорогу. И теперь, когда съ тѣхъ поръ прошло уже много лѣтъ, когда Д. П. Павловъ отошелъ въ вѣчность, имя это вызоветъ у многихъ цѣлый рядъ свѣтлыхъ воспоминаній и оставитъ одно чистое ощущеніе сердечной теплоты.

Предсѣдатель сообщаетъ о смерти двухъ извѣстныхъ германскихъ химиковъ, І. Вислиценуса, профессора Лейпцигскаго университета, и Фр. Рюдорфа, проф. Технической высшей школы въ Берлинѣ.

Память почившихъ почтена вставаніемъ.

Дѣлопроизводитель докладываетъ, что проф. П. Г. Меликовъ «выражаетъ глубокую благодарность Отдѣленію за вниманіе и честь, которыя оказаны ему избраніемъ въ члены Совѣта Отдѣленія Химіи».

Дѣлопроизводитель читаетъ воззваніе о пожертвованіяхъ, поступившее отъ комитета о возстановленіи памятниковъ Севастопольской обороны, состоящаго подъ предсѣдательствомъ Его Императорскаго Высочества Великаго Князя Александра Михаиловича.

Дѣлопроизводитель сообщаетъ, что Императорской Академіей Наукъ присланы въ Отдѣленіе условія конкурса «объ изслѣдованіи рыбнаго яда и средствахъ противъ него».

Срокъ конкурса 1 октября 1903 года; въ составъ конкурса входятъ три преміи: въ 5.000 р., 1.500 р. и 1.000 руб.

Подробныя условія конкурса желающіе могутъ видѣть въ библіотекѣ Отдѣленія.

Закрытой баллотировкой избранъ въ члены Общества по Отдѣленію химіи Антонъ Мартиновичъ Оссендовскій, предложенный въ засѣданіи 7 ноября 1902 года.

Предлагаются въ члены Общества по Отдѣленію Химіи: Александръ Николаевичъ Джаваховъ, лаборантъ химической лабораторіи Московскаго университета, Михаилъ Ивановичъ Прозинъ, кандидатъ, Евгеній Владиміровичъ Раковскій, кандидатъ; предлагаютъ А. П. Сабанѣевъ, А. Сперанскій, С. Н. Наумовъ; Петръ Измаиловичъ Кузнецовъ, лаборантъ химической лабораторіи Казанскаго университета; предлагаютъ Ф. М. Флавицкій, А. Я. Богородскій, Д. К. Добросердовъ.

За декабрь 1902 года въ библіотеку Отдѣленія поступили слѣдующія книги:

Беренсъ, В. Основанія физики. Кіевъ. 1902 г.

Беренсъ, В. Основанія теоретической механики. Кіевъ. 1902 г.

Вейнбергъ, Б. Вѣроятнѣйшее значеніе скорости распространенія возмущеній въ эфирѣ на основаніи изслѣдованій, сдѣланныхъ до настоящаго времени. Часть I. Опредѣленіе наивѣроятнѣйшаго значенія скорости свѣта изъ астрономическихъ наблюденій. Одесса. 1903 г.

Ганчъ, М. Краткое руководство по стереохиміи. Москва. 1903.

Менделѣевъ, Д. Попытка химическаго пониманія мірового эфира. 1902 г.

Отчетъ пермскаго научно-промышленнаго музея за 1901 г. Пермь. 1902 г.

Шапошниковъ, В. Программа для практическихъ занятій по красильной технологіи на мануфактурахъ и въ лабораторіи. Кіевъ. 1901 г.

Schaposchnikoff, W. Trocken-Absorptionsröhren für die organische Elementaranalyse. Cöthen. 1902.

Schaposchnikoff W. und Michireff, W. Ueber die Wirkung der Oxalsäure beim Aetzen des Indigos. Braunschweig. 1902.

Weinberg, Boris. L'enseignement pratique de la physique dans 206 laboratoires de l'Europe, de l'Amerique et de l'Australie. Odessa. 1902.

Горбовъ, А. Способъ опредѣленія качествъ воздуха съ помощью растворовъ марганцовокаліевой соли. С.-Петербургъ. 1902 г.

Въ этомъ засѣданіи сдѣланы слѣдующія сообщенія:

1) Н. А. Меншуткинъ отъ имени Ю. Кригера сообщаетъ «объ измѣненіи скорости амидированія предѣльныхъ кислотъ въ зависимости отъ строенія ихъ цѣпей». Докладчикъ въ прошедшемъ году [1]) свелъ къ немногимъ правиламъ всѣ сдѣланныя въ этомъ отношеніи наблюденія и показалъ ихъ приложеніе къ скоростямъ образованія производныхъ алкоголей (сложнымъ эфирамъ, простымъ эфирамъ, аминамъ); требовалось провѣрить ихъ на производныхъ изомерныхъ предѣльныхъ кислотъ. Для сложныхъ эфировъ и амидовъ, хотя это и сдѣлано докладчикомъ, желательно было провѣрить и расширить опыты. И. Кригеръ нагрѣвалъ соли предѣльныхъ кислотъ съ диметил-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 34, 411.

аминомъ при 212° (въ парахъ нитробензола) и нашелъ полное подтвержденіе правильностей, установленныхъ докладчикомъ. Въ порядкѣ этихъ правильностей мы и изложимъ результаты изслѣдованія.

a) Кислоты съ цѣпью нормальнаго строенія представляютъ наивысшія получасовыя скорости.

	Получасовая ск.	Предѣлъ.
Уксусная к. CH_3-COOH	84,79	92,27
Пропіоновая к. CH_3-CH_2-COOH. .	81,59	91,61
Масляная к. $CH_3-[CH_2]_2-COOH$. . .	76,11	88,72
Капроновая к. $CH_3-[CH_2]_3-COOH$. .	81,06	92,00

b) Съ появленіемъ боковой цѣпи скорость амидированія падаетъ, и тѣмъ болѣе, чѣмъ ближе она приходится къ конечному звену цѣпи.

	Получасовая ск.
Пропіоновая к. CH_3-CH_2-COOH.	81,59
Изомасляная к. $CH_3-CH(CH_3)-COOH$	48,57
Масляная к. $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$.	76,11
Изовалеріановая к. $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-COOH$	66,15
Этилметилуксусная к. $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-COOH$	29,80

Триметилуксусная к. по Э. Фишеру не даетъ амида при взаимодѣйствіи эфира съ воднымъ амміакомъ, значитъ, скорость ея амидированія крайне малая.

2) Н. А. Меншуткинъ сообщаетъ отъ имени М. Дитриха «объ амидированіи ароматическихъ кислотъ». Мотивы изслѣдованія тѣ же, какъ это указано при предшествующемъ сообщеніи. Изслѣдовано образованіе амидовъ нагрѣваніемъ какъ аммонійныхъ солей, такъ и солей диметиламина при 212° (въ парахъ нитробензола). Излагаемъ и здѣсь результаты изслѣдованія по тѣмъ правильностямъ, которыя ранѣе установлены докладчикомъ, такъ какъ и это изслѣдованіе вполнѣ ихъ подтверждаетъ.

a) Ароматическія кислоты съ карбоксиломъ при углеродномъ атомѣ бензольнаго кольца представляютъ небольшія скорости, въ особенности по диметиламину.

	По амміаку		По диметиламину	
	Получас. ск.	Предѣлъ	Получас. ск.	Предѣлъ
Бензойная к.	30,80	75,00	23,26	65,79
Ортотолуиловая к. . .	29,08	83,36	19,42	74,34
Метатолуиловая к. . .	56,41	78,54	26,44	64,07
Паратолуиловая к. . .	32,61	77,09	24,89	64,29
Мезитиленовая к. . .	50,02	77,64	29,34	72,55

b) Вліяніе боковой цѣпи, присоединяющейся къ углероду бензольнаго кольца, различно, смотря по происходящему относительному расположенію. Боковая цѣпь можетъ вліять и ускоряющимъ образомъ, а также и уменьшаетъ скорость реакціи. Толуиловыя кислоты, представляющія при амидированіи какъ амміакомъ, такъ и диметиламиномъ максимумъ скорости при мета-положеніи боковой цѣпи, а минимумъ при орто-положеніи, воспроизводятъ правильности, указанныя докладчикомъ при дѣйствіи галоидгидриновъ на изомерные толуидины, а также изслѣдованную Пановымъ скорость этерификаціи крезоловъ.

c) При помѣщеніи карбоксильной группы въ боковой цѣпи ароматическихъ кислотъ, и скорость и предѣлъ возрастаютъ сравнительно съ этерификаціонными данными ароматическихъ кислотъ 1-ой группы и воспроизводятъ правильности кислотъ предѣльнаго ряда.

	По амину		По диметиламину	
	Получасов. скорость	Предѣлъ	Получасов. скорость	Предѣлъ
Фенилуксная к. $C_6H_5-CH_2-COOH$	80,17	89,63	75,61	92,15
Фенилопропіоновая к. $C_6H_5-CH_2-CH_2-COOH$	72,46	81,24	71,44	89,91
Коричная к. $C_6H_5-CH{=}CH-COOH$		—	53,32	78,02

d) Гексагидробензойная кислота, $C_6H_{11}-COOH$, по амміаку даетъ для получасовой скорости 71,68%, т. е. аналогично предѣльнымъ кислотамъ и значительно болѣе, чѣмъ бензойная кислота. Предѣлъ не могъ быть опредѣленъ, такъ какъ всѣ безъ исключенія трубки съ гидробензойнымъ амміакомъ взрывались послѣ немногихъ часовъ нагрѣванія.

3) Н. А. Меншуткинъ сообщаетъ отъ имени Эльмара Пэрна «о дѣйствіи дипропиламина на изомерные нитрохлорбензолы». Опыты произведены при 130° и при 183°. Количество обмѣна галоида въ теченіе 45 минутъ въ производныхъ бензола выражается въ слѣдующихъ процентахъ:

	Температура 130°			Температура 183°		
	Орто	Мета	Пара	Орто	Мета	Пара
$C_6H_4(NO_2)Cl$	13,06	0	0,83	76,7	0	3,6
$C_6H_4(NO_2)Br$	19,86	0	1,44	88,6	0	21,3
$C_6H_4(NO_2)J$	32,05	0	1,17	разлаг.	1,2	15,0

a) Галоидъ въ галоиднитробензолѣ, вліяя на величину обмѣна, не нарушаетъ общей правильности, обусловливаемой относительнымъ положеніемъ нитрогруппы: въ орто-положеніи онъ оказываетъ сильно

ускоряющее вліяніе, а въ мета-положеніи, напротивъ, реакція доходитъ до минимума. Эта правильность была уже установлена Нагорновымъ для изомерныхъ бромнитробензоловъ и теперь обобщается и на прочіе галоиднитробензолы. Реакція представляетъ въ томъ смыслѣ интересъ, что обычно боковыя цѣпи въ ортоположеніи понижаютъ скорости образованія.

b) Характеръ минимума опредѣляется, по реакціи съ мета-іоднитробензоломъ, не какъ отсутствіе реакціи, но какъ теченіе ея съ крайнею медленностью. Подтверждается это тѣмъ, что, при нагрѣваніи мета-хлорнитробензола въ теченіе 20 часовъ съ дипропиламиномъ, получился также, конечно весьма малый, обмѣнъ въ 0,4$^0/_0$.

По поводу сообщенія Н. А. Меншуткина Д. П. Коноваловъ останавливается на разногласіи между данными электропроводности кислотъ и полученными докладчиками величинами скоростей амидированія. Электропроводности кислотъ находятся въ прямомъ соотношеніи съ силой кислотъ, между тѣмъ амидированіе связано съ предварительной диссоціаціей солей амміака и аминовъ. Поэтому, малая сила кислоты можетъ быть благопріятнымъ факторомъ для амидированія и, слѣдовательно, вліять въ обратномъ направленіи, сравнительно съ электропроводностью, на скорость амидированія.

4) В. Н. Ипатьевъ сообщаетъ о дальнѣйшихъ опытахъ присоединенія бромистаго водорода къ изобутилену, полученному по способу А. М. Бутлерова и по пирогенетическому контактному разложенію изобутиловаго спирта. При присоединеніи къ изобутилену бромистаго и іодистаго водорода въ водномъ растворѣ образуется только третичный бромистый и іодистый бутилъ. При присоединеніи къ изобутилену бромистаго водорода въ уксуснокисломъ растворѣ, кромѣ третичнаго бромюра, образуется первичный бромистый изобутилъ $\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH{-}CH_2Br$, что подтверждается его точкой кипѣнія, анализомъ и полученіемъ изъ него изобутилена, давшаго съ NOCl кристаллическій нитрозохлоридъ. Выходъ первичнаго бромюра въ разныхъ опытахъ различенъ. Такимъ образомъ цѣлая серія опытовъ подтверждаетъ то, что было В. Н. Ипатьевымъ и пор. Огоновскимъ заявлено въ протоколѣ Хим. Общ. 25 апрѣля 1902 г. Появившаяся тогда протокольная замѣтка, очень краткая, имѣла цѣлью только обезпечить за ними право подробно изслѣдовать вліяніе растворителя, уксусной кислоты, на порядокъ присоединенія галоидоводородныхъ кислотъ къ изобутилену и другимъ этиленовымъ углеводородамъ. Докладчику поэтому представляется страннымъ, почему

З. А. Погоржельскій подвергъ критикѣ (Прот. Хим. Общ. 5 дек. 1902 г.) эту замѣтку, въ которой вовсе не были описаны подробности и условія опытовъ, вслѣдствіе чего получился рядъ недоразумѣній. З. А. Погоржельскій приписываетъ авторамъ такія мысли, которыхъ не было у нихъ, а повѣрку ихъ опытовъ ведетъ въ такихъ условіяхъ, при которыхъ они не работали. Не входя въ разсмотрѣніе всѣхъ этихъ вопросовъ, можно указать только, что съ самаго начала, при обнаруженіи впервые факта образованія первичнаго бромистаго изобутила при присоединеніи бромистаго водорода въ уксуснокисломъ растворѣ къ изобутилену, нельзя было не видѣть, что уксусная кислота не является здѣсь индифферентнымъ растворителемъ, потому что присоединеніе бромистаго и іодистаго водорода въ водныхъ растворахъ (о послѣднемъ сообщено въ протоколѣ 25 апр. 1902 г.) даетъ только одинъ третичный бромистый или іодистый бутилъ. Что же касается присоединенія іодистаго водорода въ уксуснокисломъ растворѣ къ изобутилену, то до сихъ поръ еще не было сдѣлано опытовъ, и это составляетъ предметъ дальнѣйшихъ изслѣдованій авторовъ.

Въ имѣющей быть въ скоромъ времени напечатанной статьѣ будутъ сообщены всѣ подробности присоединенія галоидоводородныхъ кислотъ къ этиленовымъ углеводородамъ въ присутствіи уксусной кислоты; теперь же докладчикъ просилъ бы впервые затронутую имъ реакцію о порядкѣ присоединенія галоидоводородныхъ кислотъ въ уксуснокисломъ растворѣ къ этиленовымъ углеводородамъ предоставить ему для разработки и, до опубликованія о ней статей, не подвергать опытной критической оцѣнкѣ.

З. А. Погоржельскій по поводу сообщенія В. Н. Ипатьева замѣчаетъ: работая ужъ нѣсколько лѣтъ съ галоидопроизводными изобутилена [1]), діизокротила и діизобутенила [2]), я естественно интересуюсь всѣмъ, появляющимся въ той или другой формѣ въ литературѣ относительно даннаго вопроса. Это обстоятельство есть причина, почему я обратилъ вниманіе на протокольную замѣтку В. Н. Ипатьева и пор. Огоновскаго отъ 25-го апрѣля 1902 г. Поводомъ, побудившимъ меня къ опытной провѣркѣ наблюденнаго авторами факта образованія нерастворяющагося въ водѣ остатка при присоединеніи бромистаго водорода къ изобутилену въ уксуснокисломъ растворѣ, послужило то обстоятельство, что изъ той же протоколь-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 33. 628. *1901* г.

[2]) ibidem 30. 977. *1898* г.

ной замѣтки слѣдуетъ, что образованіе нерастворяющагося въ водѣ остатка обусловливается какимъ-то особеннымъ свойствомъ, присущимъ бромистому водороду, а такое слѣдствіе не согласуется съ цѣлою совокупностью данныхъ, относящихся къ соединеніямъ галоидовъ вообще. Приписать же образованіе нерастворяющагося въ водѣ остатка присутствію уксусной кислоты докладчикъ не могъ, не убѣдившись раньше въ томъ, что газообразный бромистый водородъ или его водный растворъ дѣйствительно присоединяются къ изобутилену съ образованіемъ одного лишь третичнаго бромистаго бутила; а этого на самомъ дѣлѣ, какъ видно изъ той же протокольной замѣтки отъ 25 апрѣля 1902 г., докладчикъ въ то время не сдѣлалъ. А разъ это такъ, то упомянутая протокольная замѣтка не могла преслѣдовать той цѣли, которую ей приписываетъ докладчикъ сегодня.

Не желая вовсе мѣшать авторамъ въ разработкѣ интереснаго вопроса относительно анормальнаго присоединенія къ этиленовымъ углеводородамъ бромистаго водорода въ уксусно-кисломъ растворѣ, замѣчу только, что въ виду того, что реакція присоединенія галоидоводородныхъ кислотъ къ непредѣльнымъ соединеніямъ при различныхъ условіяхъ является чуть ли не наиважнѣйшей и наиболѣе необходимой въ лабораторіяхъ, заявленіе докладчика на исключительное право пользоваться ею, хотя бы въ уксуснокисломъ растворѣ, едва ли можетъ сдѣлаться обязательнымъ для всѣхъ химиковъ вообще, а для работающихъ въ области органической химіи въ особенности.

5) В. Н. Ипатьевъ отъ своего имени и отъ имени обучающагося въ Михайловской артиллерійской академіи поручика Деханова сообщаетъ о присоединеніи бромистаго водорода къ этиленовымъ углеводородамъ въ уксуснокисломъ растворѣ.

Изопропилэтиленъ, полученный по способу Вышнеградскаго, съ т. к. 21°—23°, соединялся съ бромистымъ водородомъ, растворенным въ уксусной кислотѣ. Полученный бромюръ кипѣлъ 113°—120° и при изслѣдованіи оказался неоднороднымъ; онъ состоялъ изъ первичнаго бромюра $\frac{CH_3}{CH_3}>CH-CH_2CH_2Br$ и вторичнаго бромюра $\frac{CH_3}{CH_3}>CH-CHBr-CH_3$. Для открытія указанныхъ бромюровъ была примѣнена реакція спиртовой щелочи на продуктъ присоединенія бромистаго водорода къ изопропилэтилену. Нахожденіе первичнаго бромюра было доказано тѣмъ, что изъ продуктовъ реакціи спиртовой щелочи былъ выдѣленъ, въ значительномъ

количествѣ, первичный эфиръ этилизоамиловый $C_5H_{11}-O-C_2H_5$, съ которымъ были продѣланы всѣ опыты, вполнѣ установившіе его природу. Что же касается вторичнаго бромюра, отвѣчающаго вторичному спирту метилизопропилкарбинолу, то его присутствіе было доказано тѣмъ, что онъ далъ при дѣйствіи спиртовой щелочи триметилэтиленъ, который съ NOCl образовалъ характерный кристаллическій нитрозохлоридъ съ т. п. 72°. Эти опыты устанавливаютъ, что присоединеніе бромистаго водорода къ изопропилэтилену, въ присутствіи уксусной кислоты, идетъ, подобно изобутилену, въ двухъ направленіяхъ; только анормальнаго продукта здѣсь получается большее количество.

Если изопропилэтиленъ соединять съ насыщеннымъ при 0° воднымъ растворомъ бромистаго водорода, то присоединеніе послѣдняго идетъ довольно плохо. Получающійся бромюръ съ т. к. 110°—111° при разложеніи спиртовой щелочью далъ почти одинъ углеводородъ (если и образовались эфиры, то ничтожное количество, которое нельзя было выдѣлить), съ т. к. 36°—38° и дававшій съ NOCl нитрозохлоридъ съ т. пл. 72°—73°.

Такимъ образомъ, присоединеніе бромистаго водорода въ водномъ растворѣ къ изопропилэтилену совершается только въ одномъ направленіи, согласно правилу В. В. Марковникова.

Присоединеніе бромистаго водорода въ уксуснокисломъ растворѣ къ триметилэтилену (отъ Кальбаума), который весь безъ остатка растворяется въ сѣрной кислотѣ, происходитъ также въ двухъ направленіяхъ. Триметилэтиленъ всегда содержитъ гемъ-метилэтилэтиленъ, но какъ тотъ, такъ и другой должны дать при нормальномъ присоединеніи бромистаго водорода только третичный бромистый амилъ, $\frac{CH_3}{CH_3}>CBr-CH_2-CH_3$, который способенъ растворяться въ водѣ безъ остатка. Между тѣмъ, полученный бромюръ при стояніи съ водой или при нагрѣваніи съ водой растворяется только отчасти. Нерастворившійся въ водѣ бромюръ кипѣлъ 110°—115° и при дѣйствіи спиртовой щелочи далъ углеводородъ съ т. к. 30°—36°, который съ NOCl образовалъ кристаллическій нитрозохлоридъ съ т. п. 72°—73°. Поэтому полученный углеводородъ есть триметилэтиленъ, а нерастворяющемуся въ водѣ бромюру должно приписать строеніе: $\frac{CH_3}{CH_3}>CH-CHBr-CH_3$. Этотъ опытъ указываетъ на двойственное присоединеніе бромистаго водорода къ триметилэтилену.

При присоединеніи бромистаго водорода въ водномъ растворѣ къ тому же триметилэтилену получается только третичный бромюръ

$^{CH_3}_{CH_3}>CBr-CH_2-CH_3$, который весь растворяется въ водѣ при нагрѣваніи, причемъ кромѣ третичнаго спирта образуется и триметилэтиленъ. При медленномъ пропусканіи этилена черезъ охлажденный до 0° или смѣсью снѣга и соли уксуснокислый растворъ бромистого водорода, не было получено замѣтныхъ количествъ бромюровъ. При пропусканіи пропилена было замѣчено нѣсколько капель бромюра, изслѣдовать который за недостаткомъ вещества пока еще не удалось. Изслѣдованіе продолжается.

В. Е. Тищенко сообщаетъ:

6) Отъ имени Н. Д. Зелинскаго—«отвѣтъ на замѣчаніе Ж. И. Іоцича въ протоколѣ отъ 5 декабря 1902 г.». Въ послѣднемъ протоколѣ Отд. химіи (5 дек. 1902) сказано, что по поводу сообщенія Н. Д. Зелинскаго Ж. Іоцичъ сдѣлалъ замѣчаніе о томъ, что жирныя кислоты, синтезированныя мною изъ нефти, едва ли являются вполнѣ химически чистыми веществами. На это считаю необходимымъ указать, что я имѣю обыкновеніе только тогда сообщать и печатать въ протоколѣ краткое резюме своихъ работъ, когда въ сообщаемыхъ мною данныхъ я вполнѣ убѣдился путемъ эксперимента. Если я говорю о составѣ даннаго тѣла и о его химическомъ характерѣ, то это значитъ, что составъ провѣренъ анализомъ, а химическая природа и чистота вещества — его отношеніемъ къ цѣлому ряду реагентовъ. Это само собой разумѣется. Что касается вопроса о томъ, какъ относятся къ магнію полихлориды нефтяныхъ углеводородовъ, то тогда же во время засѣданія, при обмѣнѣ мнѣній, я сообщилъ, что этотъ вопросъ мною изслѣдуется именно съ той цѣлью, чтобы разобраться въ сложной картинѣ реакцій, какія могутъ имѣть мѣсто при дѣйствіи магнія на мало изученные еще полихлориды нафтеновъ, и въ особенности, на дигалоидопроизводныя гексаметилена, а также этана и пропана. Разобраться въ этихъ реакціяхъ не такъ просто, какъ съ отношеніемъ къ магнію парадибромбензола, вещества легко получающагося и прекрасно давнымъ давно изученнаго.

С. А. Толкачевъ сообщаетъ:

7) Отъ имени П. Н. Павлова—«очеркъ геометріи молекулы».

8) Отъ имени В. Бородовскаго — «о зависимости скорости кристаллизаціи отъ температуры у веществъ съ незначительною скоростью кристаллизаціи». Обозрѣвая всѣ найденныя до сихъ поръ результаты измѣреній скорости кристаллизаціи у веществъ съ незначительною скоростью кристаллизаціи и сравнивая ихъ между собою, авторъ приходитъ къ слѣдующимъ выводамъ:

1. У веществъ съ незначительною с. к. кривая с. к. имѣетъ максимумъ: до 15°—20° она поднимается приблизительно пропорціонально степени переохлажденія, достигаетъ нѣкоторой точки и падаетъ при дальнѣйшемъ переохлажденіи.

2. Максимумъ с. к. у различныхъ веществъ при измѣреніи с. к. въ трубкахъ, очень мало отличающихся по своему внутреннему діаметру, лежитъ въ очень ограниченномъ температурномъ интервалѣ между 15°—20° переохлажденія ниже точки плавленія. Исключеніе составляетъ I модификація салипирина, какъ это видно изъ слѣдующей таблицы:

	Переохлажденіе, соотвѣтствующее максимуму с. к.	Средняя с. к. въ мм. въ мин.	Внутренній діаметръ трубки.
Паранитрофенилмолочнокислый кетонъ .	16°,5	1,53	1,4
Салипиринъ II . .	31°,8	1,83	4,0
» II . .	16°,3	2,97	4,0
Пейцеданинъ . . .	14°,5	1,41	2,7
Форманилидъ . . .	19°,5	1,09	4,0
Ортофосфорная кислота	24°,6	1,09	2,0

3. Прямыя наблюденія и изученіе формы мениска указываютъ на то, что до достиженія максимума с. к. часть переохлажденной жидкости въ моментъ кристаллизаціи сплава остается между кристаллами, какъ таковая. По достиженіи максимума с. к. сплавъ кристаллизуется вполнѣ или почти вполнѣ. Максимумъ с. к. у веществъ съ незначительною с. к. соотвѣтствуетъ горизонтальной части кривой у веществъ съ значительной с. к. [1]).

4. Примѣси понижаютъ с. к. Вліяніе примѣсей на величину с. к. сильнѣе сказывается въ поднимающейся вѣтви кривой с. к., чѣмъ въ падающей.

5. Съ уменьшеніемъ внутренняго діаметра трубки уменьшается вліяніе теплоты кристаллизаціи на с. к., и максимумъ с. к. поэтому передвигается къ высшимъ температурамъ.

6. Если у какого либо сплава во время его кристаллизаціи теплота кристаллизаціи будетъ изотермически удалена, то линейная с. к. вмѣстѣ съ уменьшеніемъ температуры будетъ уменьшаться при самыхъ незначительныхъ переохлажденіяхъ вещества ниже точки его плавленія: линейная с. к., такимъ образомъ, будетъ измѣняться съ температурой по общему закону зависимости скоростей всякихъ превращеній отъ температуры.

9) Отъ имени А. М. Настюкова — «о реакціи бензола съ

[1]) Г. Тамманъ Ж. Р. Х. О. 34 *(1902)* 4, 143.

муравьинымъ алдегидомъ» (предварительное сообщенiе). При дѣйствiи крѣпкой сѣрной кислоты муравьиный алдегидъ, въ 40%-омъ водномъ растворѣ, вступаетъ въ реакцiю съ бензоломъ и даетъ продуктъ уплотненiя, нерастворимый въ обычныхъ растворителяхъ и заключающiй въ своемъ составѣ кислородъ. При сухой перегонкѣ этого продукта получается до 60% перегона (масло), 35% кокса и 5% газа. При фракцiонированной перегонкѣ дестиллата получено, кромѣ бензола (около 1%), толуола (около 8%), параксилола (около 2%), 30% фракцiи, переходящей отъ 240° до 325°, и около 12% фракцiи, перегоняющейся выше 325°. Главная фракцiя, т. е. собранная отъ 240° до 325°, состоитъ преимущественно изъ *парафенилтолуола*: къ этому заключенiю приводятъ физическiя свойства углеводорода, данныя анализа, опредѣленiе молекулярнаго вѣса и результаты окисленiя.

Кромѣ того, получено нѣкоторое количество твердыхъ углеводородовъ; изъ нихъ получающiйся въ наибольшемъ количествѣ плавится при 207°—209°. Изслѣдованiе продолжается.

10) Отъ имени П. Петренко-Критченко и Е. Ельчанинова — «къ характеристикѣ циклическихъ кетоновъ». Авторы въ рядѣ измѣренiй скорости взаимодѣйствiя кетоновъ съ фенилгидразиномъ находятъ новое подтвержденiе открытаго однимъ изъ нихъ правила о повышенной реакцiонной способности циклическихъ соединенiй. Это правило обнимаетъ циклическiе кетоны съ 4-мя, 5, 6, 7 и даже 8-ью углеродными атомами въ кольцѣ, такъ какъ всѣ эти соединенiя вступаютъ въ реакцiю съ фенилгидразиномъ скорѣе, чѣмъ отвѣчающiя производныя съ открытою цѣпью.

Дальнѣйшее сопоставленiе скоростей типическихъ кетонныхъ реакцiй приводитъ авторовъ къ новому подтвержденiю теорiи напряженiя Байера. Въ основѣ этой теорiи лежатъ факты, касающiеся прочности циклическихъ соединенiй и энергiи перехода въ открытую цѣпь. Работа авторовъ перебрасываетъ мостикъ между этой областью и областью химической кинетики.

11) Отъ имени Г. П. Черника — «о существующихъ способахъ полученiя танталовой и нiобовой кислотъ изъ ихъ природныхъ соединенiй и отдѣленiи ихъ отъ сопровождающихъ примѣсей». Авторъ сперва подробно описалъ наиболѣе употребительные изъ предложенныхъ способовъ анализа нiобiй и танталъ содержащихъ минераловъ, способы опредѣленiя Nb_2O_5 и Ta_2O_5, а также очищенiя этихъ металлическихъ кислотъ отъ постороннихъ примѣсей, при чемъ сдѣланы указанiя на выгоды и недостатки того или

другаго метода; въ заключеніе авторомъ приводится химическій составъ наиболѣе изслѣдованныхъ ніобій и танталъ содержащихъ минераловъ съ указаніемъ ихъ нѣкоторыхъ физическихъ свойствъ, равно какъ и отношенія къ реагентамъ. Авторъ упоминаетъ между прочимъ, что имъ обнаружено присутствіе Nb_2O_5 (а можетъ быть и Ta_2O_5) въ нѣсколькихъ гранитахъ, одномъ известнякѣ и одной разновидности граната, причемъ высказываетъ предположеніе, что эти двѣ металлическія кислоты пользуются въ природѣ болѣе широкимъ распространеніемъ, нежели то принято думать.

11) Отъ имени Н. А. Орлова — «опредѣленіе рубидія и цезія въ минеральной водѣ и разсолахъ». Опредѣленіе рубидія и цезія въ Старорусской минеральной водѣ производилось при помощи насыщенныхъ растворовъ хлороплатината калія, осаждающаго рубидій и цезій, и хлороплатината рубидія, осаждающаго цезій. При всѣхъ опытахъ вводилась поправка на растворимость хлороплатинатовъ, что опредѣлялось отдѣльными опытами. Кромѣ того, цезій былъ опредѣленъ и осажденіемъ треххлористою сурьмою.

Въ 1 литрѣ воды Царицинскаго источника найдено:

	I	II
RbCl	0,00393	0,00245
CsCl	0,00358	0,00222

Отъ 8-го до 16-го февраля текущаго года въ С.-Петербургѣ въ зданіи Горнаго института Императрицы Екатерины II имѣетъ быть ВЫСОЧАЙШЕ разрѣшенный Первый Всероссійскій съѣздъ дѣятелей по практической геологіи и развѣдочному дѣлу. Въ виду разнообразія вопросовъ, подлежащихъ обсужденію на съѣздѣ, послѣдній предполагается раздѣлить на слѣдующія пять секцій: прикладной геологіи, педагогическую, техническую, экономическую и юридическую. Членами съѣзда могутъ быть всѣ лица, соприкасающіяся съ областью практической геологіи и развѣдочнаго дѣла. Членскій взносъ установленъ въ 10 руб., а съ правомъ полученія «Трудовъ» съѣзда 15 руб. Предсѣдателемъ организаціоннаго комитета съѣзда состоитъ академикъ А. П. Карпинскій; завѣдующіе секціями—прикладной геологіи Ѳ. Н. Чернышевъ, педагогической—Л. И. Лутугинъ, технической С. Г. Войславъ, экономической И. Н. Урбановичъ и юридической А. А. Штофъ. Письма, запросы и т. п., касающіеся съѣзда, можно направлять въ организаціонный комитетъ съѣзда по адресу: С.-Петербургъ, В. О., 4-я линія, Геологическій комитетъ.

Добавленіе къ протоколу засѣданія 5 декабря 1902 г. на стр. 964. Второй кандидатъ на должность казначея З. А. Погоржельскій отказался отъ баллотировки.

Въ ревизіонную комиссію на 1903 годъ избраны:

С. С. Колотовъ, П. Л. Мальчевскій, В. Р. Тизенгольтъ.

Въ комиссію по присужденію малой преміи имени А. М. Бутлерова:

Д. П. Коноваловъ, А. Е. Фаворскій, Н. А. Меншуткинъ, Н. С. Курнаковъ, В. Е. Тищенко.

Кандидатами къ нимъ: А. А. Яковкинъ, Е. Е. Вагнеръ, М. И. Коноваловъ.

Въ комиссію по присужденію преміи имени Н. Н. Зинина и А. А. Воскресенскаго:

Д. П. Коноваловъ, А. Е. Фаворскій, Н. С. Курнаковъ, Н. А. Меншуткинъ, Е. Е. Вагнеръ.

Кандидатами къ нимъ: В. Е. Тищенко, А. А. Яковкинъ, М. И. Коноваловъ.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

325. Скорости образованія уксусныхъ эфировъ нѣкоторыхъ кольчатыхъ алкоголей [1]).

К. Панова.

Изслѣдованія проф. Н. А. Меншуткина надъ скоростями образованія уксусныхъ эфировъ алкоголей съ открытыми цѣпями раскрыли правильности, которыя при этомъ имѣютъ мѣсто и указали вліяніе строенія цѣпи на измѣненія скоростей. Для нѣкоторыхъ кольчатыхъ алкоголей константы скорости этерификаціи опредѣлены были В. Доброхотовымъ [2]). Проф. Н. А. Меншуткинъ предложилъ мнѣ продолжить работу Доброхотова и главное вниманіе обратить на слѣдующіе вопросы: 1) представляютъ-ли кольчатые алкоголи, при равномъ числѣ углеродныхъ атомовъ и одинаковой связи между ними, бо̀льшія константы скорости, чѣмъ алкоголи съ открытыми цѣпями; 2) опредѣлить вліяніе на величину константы скорости относительнаго расположенія боковыхъ цѣпей въ кольцѣ. Поставленные вопросы я подвергнулъ изслѣдованію изучивъ скорость образованія феноловъ, алкоголей производныхъ гексаметиленоваго кольца и небольшого числа алкоголей, заключающихъ сложныя кольца.

Скорость образованія уксусныхъ эфировъ поименованныхъ алкоголей изучалась при реакціи одной частицы уксуснаго ангидрида на одну частицу алкоголей при 100° въ присутствіи 15 объемовъ

[1]) Оставленіе завѣдыванія лабораторіей органической химіи С.-Петербургскаго университета заставляетъ меня публиковать изслѣдованія моихъ слушателей и мои, не смотря на незаконченность обработки нѣкоторыхъ работъ.

Н. Меншуткинъ.

[2]) Ж. Р. Х. О. 27, 342.

бензола, примѣняя экспериментальные пріемы, выработанные профессоромъ Н. А. Меншуткинымъ. Реакція во всѣхъ случаяхъ идетъ нормально: по формулѣ для двучастичныхъ превращеній вычисляется константа

$$k = \frac{A}{A - x} \cdot \frac{1}{t}$$

гдѣ $A = 100$; x количество превращенія въ процентахъ; t есть время, въ которое превращеніе совершилось.

Фенолы. Изъ этого класса алкоголей изслѣдованы фенолъ, три изомерныхъ крезола и тимолъ, а также нафтолы. При опредѣленіи избытка не прореагировавшаго уксуснаго ангидрида, разложеніемъ его водою и обращеніемъ въ уксусную кислоту, при титрованіи послѣдней баритовой водой, въ этомъ случаѣ, нельзя употреблять индикаторомъ фенолфталеинъ. Всѣ титрованія при изслѣдованіи феноловъ произведены въ присутствіи розоловой кислоты, которая примѣняется въ алкогольномъ растворѣ и щелочное окрашиваніе, которое получается, не уничтожается феноломъ.

Фенолъ былъ приготовленъ изъ чистѣйшаго продажнаго препарата и далъ при опредѣленіи скорости этерификаціи слѣдующія числа:

t	x	k
30	44,12	0,0263
60	57,07	0,0221
90	68,44	0,0240
120	77,08	0,0240
150	79,59	0,0231
180	82,37	0,0259
	Среднее	0,0242

Полученная константа вполнѣ совпадаетъ съ тою, которую получилъ В. Доброхотовъ для фенола, а именно 0,0259. По отношенію къ константѣ метиловаго спирта въ тѣхъ же условіяхъ ($k = 0{,}1118$), сдѣланной равной 100, получаемъ для фенола число 21,6. Эта константа является весьма высокою, если имѣть въ виду, что фенолъ третичный алкоголь: она выше константъ вторичныхъ предѣльныхъ алкоголей и указываетъ на вліяніе кольчатаго строенія на увеличеніе скорости этерификаціи. Впрочемъ, объ этомъ мы поговоримъ еще въ концѣ работы, а теперь перейдемъ къ указанію вліянія боковыхъ цѣпей. Для этого были изслѣдованы три изомерныхъ крезола.

Крезолы были получены отъ Кальбаума и очищены обычнымъ путемъ; константы скорости получены слѣдующія:

Ортокрезолъ.

t	x	k
30	18,16	0,00739
60	31,43	0,00763
90	39,32	0,00720
120	45,12	0,00690
150	51,28	0,00702
	Среднее	0,00721

Метакрезолъ.

30	44,13	0,0263
90	72,44	0,0292
120	76,36	0,0269
150	81,02	0,0284
	Среднее	0,0277

Паракрезолъ.

30	42,29	0,0235
65	61,18	0,0244
90	69,35	0,0251
120	73,58	0,0214
150	77,48	0,0229
	Среднее	0,0234

Эти данныя показываютъ сильное вліяніе положенія боковой цѣпи на величину константы этерификаціи. Фиксируя въ формулѣ крезоловъ одну изъ боковыхъ цѣпей, а именно OH, вліяніе другой боковой цѣпи на способность OH замѣщаться остаткомъ уксусной кислоты сказывается весьма ясно:

	$HO-C_6H_4-CH_3$ (орто)	$HO-C_6H_4-CH_3$ (мета)	$HO-C_6H_4-CH_3$ (пара)
$k=$	0,00721	0,0277	0,0234
По метилов. с.:	6,4	24,7	20,9

Боковая цѣпь въ ортоположеніи сильно понижаетъ способность образовать эфиры, такъ какъ фенолъ далъ $k=21{,}6$. Въ параположеніи боковая цѣпь мало понижаетъ константу, а въ метаположеніи константа этерификаціи увеличивается. По обозначенію проф. Н. А. Меншуткина [1]) распредѣленіе скорости отвѣчаетъ 3-му направленію теченія реакціи для изомерныхъ двузамѣщенныхъ бензоловъ, при максимумѣ въ метаположеніи. Такое распредѣленіе скорости наблю-

[1]) Лекціи органич. химіи. 4-е изданіе, стр. 306.

дается и при дѣйствіи бромистаго аллила на толуидины въ бензольномъ растворѣ.

	NH_2-C_6H_4-CH_3 (орто)	NH_2-C_6H_4-CH_3 (мета)	NH_2-C_6H_4-CH_3 (пара)
$k =$	54	445	96

Тимолъ. Изслѣдованіе этерификаціи этого фенола подтверждаетъ вліяніе боковой цѣпи, особенно если она находится въ орто-положеніи. Константу этерификаціи тимола опредѣлилъ Доброхотовъ.

HO-$C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)$

$k = 0,0051$

По метиловому спирту = 4,6.

На вопросы, поставленные для изслѣдованія, можно отвѣтить, что бензольное кольцо, когда не имѣется боковой цѣпи, несомнѣнно оказываетъ вліяніе на увеличеніе, при прочихъ возможно равныхъ условіяхъ, способности воднаго остатка къ замѣщенію остаткомъ уксусной кислоты. Это можно подтвердить и тѣмъ, что аналогичное бензольному нафталинное кольцо вліяетъ на способность этирификаціи нафтоловъ въ ту же сторону. Дѣйствительно, по даннымъ Доброхотова имѣемъ слѣдующія очень значительныя константы этерификаціи.

	α-нафтолъ	β-нафтолъ
$k =$	0,0180	0,0392
По метил. сп.	16,1	35,1

Алкоголи, производныя гексаметилена. За неимѣніемъ времени, мы не приготовили гексагидрофенола для непосредственнаго вывода вліянія гексаметиленнаго кольца на этерификаціонную константу. Для вліянія боковыхъ цѣпей въ немъ имѣется изслѣдованіе 1,3-метилгексанола и ментола.

1,3-Метилгексанолъ. Полученъ возстановленіемъ метилгексанона: т. к. 168°; d_{21}=0,9137.

t	x	k
30	30,36	0,0145
60	46,64	0,0145
90	56,46	0,0145
120	63,44	0,0145
150	68,21	0,0142
180	71,19	0,0139
	Среднее	0,0143

По метиловому алкоголю получаемъ k=12,85, т. е. значительно большую, чѣмъ вторичные алкоголи съ C_7 въ составѣ. Для вліянія относительнаго положенія боковыхъ цѣпей не собрано данныхъ, но неблагопріятное вліяніе ихъ числа и ортоположенія одной изъ нихъ видно на этерификаціонныхъ данныхъ ментола.

Ментолъ. Продажный препаратъ очищенъ обычнымъ способомъ.

t	x	k
30	13,48	0,0052
60	23,07	0,0050
90	32,66	0,0054
120	38,49	0,0052
	Среднее	0,0052

Константа ментола совершенно совпадаетъ съ найденною Доброхотовымъ. По отношенію къ метиловому спирту $k = 4,6$. Эта константа значительно ниже константы метилгексанола. Сопоставленіе формулъ показываетъ вліяніе числа цѣпей и помѣщенія одной изъ нихъ въ ментолѣ, въ ортоположеніи по отношенію къ водному остатку.

$$HO.CH\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH(CH_3)}\rangle CH_2 \qquad HO.CH\langle{}^{CH(C_3H_7)-CH_2}_{CH_2-CH(CH_3)}\rangle CH_2$$

k=0,0143 — 0,0052

По мет. сп. 12,58 — 4,6

Терпинеолъ, кристаллическій, отъ Шиммеля, въ отличныхъ кристаллахъ; т. п. 35°; т. к. при 30 мм. давленія 174°—175°. Терпинеолъ представляетъ третичный спиртъ, съ водной группой въ боковой цѣпи; онъ представляетъ слѣдующее строеніе:

$$CH_3-C\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH-CH_2}\rangle C(OH)-CH\langle{}^{CH_3}_{CH_3}.$$

Получены слѣдующія этерификаціонныя данныя:

t	x	k
30	2,23	0,00076
60	4,05	0,00070
90	5,72	0,00067
120	5,87	0,00055
150	6,16	0,00043

Константа весьма малая, она быстро падаетъ: все это признаки третичныхъ спиртовъ съ водной группой, помѣщающейся въ открытой цѣпи.

Алкоголи съ сложными ядрами. Такими алкоголями являются борнеолъ и изоборнеолъ. Борнеолъ былъ изслѣдованъ въ правомъ и лѣвомъ видоизмѣненіяхъ.

Правый борнеолъ былъ полученъ возстановленіемъ правой камфоры натріемъ въ спиртовомъ растворѣ и очищенъ переходомъ чрезъ уксусный эфиръ. Хорошо кристаллизованный препаратъ плавился при 204° и имѣлъ $[\alpha]_D = +36,5°$. При этерификаціи получены слѣдующія данныя:

t	x	k
30	25,89	0,0116
60	40,13	0,0112
90	52,08	0,0121
150	62,05	0,0109
180	65,12	0,0104
	Среднее	0,0112

По метиловому спирту константа=10,03 и представляется весьма высокою, если припомнить, что вторичный предѣльный спиртъ, столь малаго частичнаго вѣса, какъ метилэтилкарбинолъ $CH_3—CH(OH)—$ $—CH_2—CH_3$ имѣетъ константу всего лишь = 0,0123.

Лѣвый борнеолъ былъ отъ Шиммеля. Для очищенія онъ былъ переведенъ чрезъ стеариновый эфиръ; т. п. 204°; $[\alpha]_D = -36,4°$, т. е. число вполнѣ совпадающее съ противоположнымъ по знаку вращеніемъ праваго изомера. Данныя опыта этерификаціи получились слѣдующія:

t	x	k
20	18,30	0,0113
30	24,82	0,0110
60	40,05	0,0111
90	51,58	0,0118
120	56,89	0,0109
150	61,74	0,0108
	Среднее	0,0111

Константа этерификаціи лѣваго борнеола вполнѣ совпадаетъ съ константой праваго борнеола. Такимъ образомъ, оптическіе изомеры, при полномъ равенствѣ физическихъ свойствъ, за исключеніемъ знака вращенія плоскости поляризаціи, обладаютъ тождественными константами скорости для тождественныхъ реакцій.

Изоборнеолъ. Отлично кристаллизованный препаратъ отъ Шиммеля, плавился при 212°, вращенія не показывалъ и былъ пущенъ безъ дальнѣйшаго очищенія для опытовъ этерификаціи.

t	x	k
40	25,21	0,00828
60	32,08	0,00787
90	40,92	0,00151
120	47,43	0,00753
150	53,42	0,00764
180	57,71	0,00758
	Среднее . .	0,00773

По метиловому спирту константа изоборнеола = 6,9 : она является на $^{2}/_{5}$ менѣе, чѣмъ константа борнеола. Такое различіе константъ этерификаціи опровергаетъ то мнѣніе, которое еще недавно господствовало, что изоборнеолъ и борнеолъ геометрически изомерныя вещества. Если бы это было справедливо, то константы этерификаціи должны бы совпадать, какъ это мы выше видѣли для праваго и лѣваго борнеоловъ. Вагнеръ и Земмлеръ изслѣдованіемъ химическихъ превращеній борнеола и изоборнеола пришли къ тому же выводу; предложенныя ими формулы значительно отличаются другъ отъ друга. Вотъ онѣ вмѣстѣ съ формулой борнеола.

```
(CH3)2C—CH—CH2                  /CH—CH2        CH2—C———————CH2
      |   |    |               /   |     |      |    |         |
      |  CH2   |         HO.C<   C(CH3)2 |      |  C(CH3)2     |
      |   |    |             | \    |    |      |    |         |
   HO.C—CH—CH2             CH3 \C———————CH2     CH2—C———————CH.OH
      |                          |                   |
     CH3                        CH3                 CH3
```

Изоборнеолъ по Вагнеру. Изоборнеолъ по Земмлеру. Борнеолъ.

Если признать, что изоборнеолъ есть третичный спиртъ, то при сравнительной высотѣ константы этерификаціи, неизмѣняемости ея во все время теченія реакціи, нужно допустить, что при помѣщеніи воднаго остатка при углеродѣ сложнаго ядра, повторяются явленія, которыя мы наблюдали при фенолахъ, въ отличіе отъ третичныхъ спиртовъ съ открытыми цѣпями.

Обращаясь къ рѣшенію поставленныхъ въ началѣ изслѣдованія вопросовъ, на первый изъ нихъ, о вліяніи кольчатаго строенія на величину константы скорости этерификаціи сравнительно съ алкоголями того же числа углеродныхъ атомовъ при открытой цѣпи — на этотъ вопросъ можно отвѣтить утвердительно. Пет-

ренко-Критченко, по поводу того же порядка данныхъ, наблюденныхъ при кольчатыхъ аминахъ проф. Н. А. Меншуткинымъ, далъ попытку объясненія этого явленія, на которую указываемъ.

Вопросъ о вліяніи относительнаго положенія боковыхъ цѣпей рѣшается также въ утвердительномъ смыслѣ, но экспериментальныхъ данныхъ собрано мало для вывода какихъ-либо правилъ. Можно только сказать, что, будучи въ ортоположеніи къ водному остатку алкоголя, боковая цѣпь понижаетъ константу; въ другихъ положеніяхъ, для бензольнаго кольца, возможно и увеличеніе константы. Скорости этерификаціи изомерныхъ крезоловъ измѣняются аналогичнымъ образомъ, какъ и измѣренныя проф. Н. А. Меншуткинымъ скорости соединенія изомерныхъ толуидиновъ съ бромистымъ аллиломъ.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

326. О полученіи нѣкоторыхъ смѣшанныхъ простыхъ эфировъ третичныхъ спиртовъ.

К. Лацинскаго и В. Свадковскаго [1]).

Въ виду малой доступности простыхъ эфировъ третичныхъ алкоголей предѣльнаго ряда, профессоръ Н. А. Меншуткинъ предложилъ намъ воспользоваться для ихъ полученія выводами изслѣдованія С. Брусова [2]), сдѣланныхъ въ нашей лабораторіи.

При дѣйствіи алкогольныхъ растворовъ ѣдкихъ щелочей на галоидгидрины алкоголей, происходятъ, какъ извѣстно, двѣ реакціи: 1) отщепленіе галоидоводорода и образованіе олефина; 2) замѣщеніе галоида остаткомъ алкоголя и образованіе простого эфира. С. Брусовъ изслѣдовалъ вліяніе различныхъ факторовъ на ходъ этихъ превращеній. Относительно реакціи галоидгидриновъ третичнаго бутиловаго алкоголя оказалось слѣдующее: въ условіяхъ опытовъ Брусова не все количество галоидгидриновъ распадается съ образованіемъ изобутилена, но смотря по природѣ галоида, для бромистаго и іодистаго третичнаго бутиловъ $^1/_6$ часть ихъ, а для хлористаго

---

[1]) Гг. Лацинскій и Свадковскій занимались не одновременно, но послѣдовательно выполненіемъ этой работы. *Н. Меншуткинъ.*

[2]) Ж. Р. Х. О. 33, 7.

третичнаго бутила $^1/_3$ часть, показываетъ явленіе замѣщенія галоида и и образованіе простого смѣшаннаго эфира третичнаго алкоголя. Оставалось повторить опытъ Брусова въ бо́льшемъ размѣрѣ, что мы и сдѣлали. Дѣйствіе хлоргидриновъ третичныхъ алкоголей на спиртовые растворы щелочей будетъ хорошимъ способомъ полученія смѣшанныхъ простыхъ эфировъ третичныхъ алкоголей.

Для полноты отмѣтимъ, что И. Л. Кондаковъ [1]) при полученіи триметилэтилена дѣйствіемъ алкогольнаго ѣдкаго кали на іодистый третичный амилъ выдѣлилъ небольшое количество этилтретичноамиловаго эфира и установилъ его свойства.

Наши опыты были сдѣланы исключительно съ хлористымъ третичнымъ бутиломъ. Полученіе этого соединенія совершалось по методу Пюшо [2]) пропусканіемъ изобутилена въ хлористоводородную кислоту, насыщенную при температурѣ охладительной смѣси изъ снѣга и соли. Мы считаемъ этотъ способъ удобнымъ для полученія этого соединенія. Очищенный и высушенный третичный хлористый бутилъ кипѣлъ при 52°—53°.

Метил-третичнобутильный эфиръ. Въ колбу, соединенную съ обратно поставленнымъ холодильникомъ, который соединенъ съ газометромъ, помѣщается двунормальный растворъ ѣдкаго кали въ метиловомъ спиртѣ, нагрѣвается до 60° или нѣсколько выше, и при помощи воронки съ краномъ понемногу прибавляется хлористый третичный бутилъ въ такомъ количествѣ, чтобы къ концу опыта приходилось 2 частицы ѣдкаго кали на одну чачастицу хлоргидрина. Нагрѣваніе совершается въ водяной банѣ, до тѣхъ поръ, покуда не прекратится выдѣленіе изобутилена, который собирается въ газометръ. Въ выше указанныхъ условіяхъ, какъ и при болѣе точныхъ опытахъ Брусова, около половины хлористаго третичнаго бутила разлагается съ выдѣленіемъ изобутилена. Съ увеличеніемъ концентраціи ѣдкаго кали, равно какъ его количества, количество выдѣляющагося изобутилена увеличивается, а потому быть можетъ выгодно было бы приливать метилалкогольное ѣдкое кали къ хлористому третичному бутилу.

Когда окончилось выдѣленіе изобутилена, на что потребно нѣсколько часовъ (отъ 5-ти до 8-ми), разъединяютъ съ газометромъ, перемѣняютъ положеніе холодильника и, вставивъ въ колбу термометръ, отгоняютъ все летучее до 66°. Въ отгонѣ, кромѣ смѣшан-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 19, 300.

[2]) Annales de chimie et de physique, [5]. 28, 549.

наго простого эфира, находится значительное количество метиловаго алкоголя. Для удаленія послѣдняго къ перегону присыпается понемногу измельченный безводный хлористый кальцій, въ количествѣ приблизительно достаточномъ для образованія соединенія $CaCl_2 + 4CH_4O$. Содержимое колбы вполнѣ застываетъ отъ образованія кристалловъ этого соединенія. Прибавкою воды получаютъ слой всплывающаго эфира; не снимая этого слоя, отгоняютъ на водяной банѣ, при возможно низкой температурѣ, такъ какъ безъ перегонки много эфира остается растворенным въ метилалкогольной жидкости. Эфиръ высушивается сплавленнымъ хлористымъ кальціемъ и перегоняется до постоянной температуры кипѣнія.

Чтобы судить о легкости полученія, укажемъ что въ четыре пріема получилось около 100 граммовъ эфира. При одномъ опытѣ количество изобутилена удалось значительно уменьшить, такъ что изъ 80 гр. $(CH_3)_3CCl$ получено было 32,6 гр. эфира.

Чистота полученнаго метилтретичнобутильнаго эфира удостовѣряется числами, полученными при анализѣ. По формулѣ $C_5H_{12}O$

требуется	получено
68,18 C	68,25 C
13,64 H	14,17 H

Метилтретичнобутильный эфиръ $CH_3—O—C(CH_3)_3$ представляетъ подвижную жидкость, съ характернымъ камфороподобнымъ запахомъ: температура кипѣнія 53°—54°; $d_0 = 0,7642$.

Для доказательства строенія былъ произведенъ опытъ разложенія іодоводородомъ. Эфиръ, помѣщенный въ трубку, окруженную холодильною смѣсью, насыщался іодоводородомъ, затѣмъ трубка запаяна. Реакція идетъ безъ необходимости нагрѣвать. Послѣ двухъ сутокъ прибавлено воды: осадившійся слой іодюровъ отдѣленъ при помощи воронки. Отдѣленные іодгидрины вновь обработаны водою при нагрѣваніи и оставшійся слой іодистаго метила отдѣленъ. Температура кипѣнія 43° и опредѣленія іода не оставляютъ сомнѣнія, что это былъ іодистый метилъ. По формулѣ CH_3J

требуется	получено
89,43 J	89,20 J

Изъ воднаго раствора обычнымъ пріемомъ выдѣленъ триметилкарбинолъ и полученъ въ кристаллахъ.

Этилтретичнобутильный эфиръ $CH_3—CH_2—O—C(CH_3)_3$ былъ полученъ, также какъ и метиловый эфиръ, дѣйствіемъ двунормальнаго раствора ѣдкаго кали въ этиловомъ спиртѣ на хлористый третичный бутилъ, въ томъ же приборѣ. По окончаніи вы-

дѣленія изобутилена, отгоняютъ и прибавляютъ къ отгону безводнаго хлористаго кальція въ порошкѣ. Отдѣленіе эфира отъ этиловаго спирта затруднительнѣе, чѣмъ при метиловомъ соединеніи, такъ какъ соединеніе $CaCl_2 + 4C_2H_5(OH)$ легче гидролизуется при прибавленіи воды. По этой причинѣ полученный отгонъ нужно еще разъ обработать порошковатымъ хлористымъ кальціемъ и еще разъ отогнать и затѣмъ уже окончательно сушить хлористымъ кальціемъ и фракціонировать для очищенія.

Изъ 110 гр. хлористаго третичнаго бутила получено 18,5 граммовъ этилтретичнобутильнаго эфира.

Слѣдующій анализъ доказываетъ чистоту полученнаго эфира. По формулѣ $C_6H_{14}O$

требуется	получено
70,58 C	70,17 C
13,72 H	13,63 H

Этилтретичнобутильный эфиръ представляетъ пріятно-пахучую жидкость. Температура кипѣнія найдена при 67°—68°: это данное приближается къ тому, которое далъ Ребуль [1]), а именно 68°—69° и отличается отъ данныхъ Петрова [2]) 72°—74° и Мамонтова 73° [3]). Удѣльный вѣсъ при 0° = 0,7681.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

327. Объ измѣненіи скорости амидированія кислотъ, въ зависимости отъ ихъ строенія.

По опытамъ Ю. Кригера и М. Дитриха

сообщено Н. Меншуткинымъ.

Въ четвертомъ выпускѣ Журнала Русскаго Химическаго Общества за прошлый годъ [4]), приведены главнѣйшія положенія изслѣдованія вліянія боковыхъ цѣпей на скорости образованія углероди-

---

[1]) Comptes rendus, 93, 68.
[2]) Ж. Р. Х. О. 21, 348.
[3]) Ж. Р. Х. О. 29, 230.
[4]) Ж. Р. Х. О. 34, 417.

стыхъ соединенiй съ открытыми и замкнутыми цѣпями. Для предѣльныхъ соединенiй правильности установлены для производныхъ алкоголей (сложныхъ и простыхъ эфировъ, аминовъ). Хотя, судя по моимъ изслѣдованiямъ надъ образованiемъ сложныхъ эфировъ и амидовъ одноосновныхъ предѣльныхъ кислотъ, влiянiе цѣпей и въ этихъ соединенiяхъ не противорѣчило установленнымъ правиламъ, тѣмъ не менѣе, я считалъ необходимымъ еще разъ вернуться къ провѣркѣ опытовъ 1884 года надъ амидированiемъ кислотъ. Я просилъ гг. Ю. Кригера, а потомъ и М. Дитриха, не только повторить нѣкорыя изъ этихъ опредѣленiй, но и расширить ихъ, какъ въ сторону привлеченiя къ изслѣдованiю кислотъ болѣе разнообразнаго строенiя, такъ и замѣнить амміакъ диметиламиномъ, въ надеждѣ на полученiе болѣе рѣзкихъ результатовъ амидированiя въ зависимости отъ строенiя углеводородныхъ цѣпей кислотъ. Диметиламинъ, какъ изъ моихъ опытовъ [1]) извѣстно, представляется сильнѣйшимъ аминомъ по сравненiю со слабоосновными свойствами амміака.

Очищенiе кислотъ, необходимыхъ для опытовъ производилось, какъ и при прежнихъ опытахъ. Чистота ихъ устанавливалась титрованiемъ въ водномъ или спиртовомъ растворѣ баритовой водой въ присутствiи фенолфталеина. Нечего говорить, что въ работу пускались исключительно кислоты, удовлетворявшiя этимъ требованiямъ.

Аммонiйныя соли приготовлялись пропусканiемъ сухого амміака въ жидкiя кислоты: для твердыхъ кислотъ брался ихъ растворъ въ возможно маломъ количествѣ эфира, который и насыщался сухимъ амміакомъ. Во всѣхъ случаяхъ соли, сухiя (непосредственно или, гдѣ необходимо, по испаренiи эфира), держались въ атмосферѣ амміака,пока анализъ не показывалъ, что составъ ихъ точно отвѣчаетъ формулѣ. Анализъ совершался по методу, данному мною [2]), титрованiемъ спиртовыхъ растворовъ ихъ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали въ присутствiи фенолфталеина. Свойства большинства этихъ солей были уже даны въ приведенной выше въ моей статьѣ объ образованiи кислотныхъ амидовъ.

Диметиламинъ получался по способу Эрдмана и Бендера, упрощенному Б. Н. Меншуткинымъ [3]). Соли диметиламина приготовлялись, очищались и анализировались какъ выше указано для аммонiйныхъ солей. Большая часть ихъ представляла кристаллическiя

[1]) Ж. Р. Х. О. 26, 61.
[2]) Ж. Р. Х. О. 15, 105; 29, 241.
[3]) Ж. Р. Х. О. 30, 243.

вещества, но для изученныхъ жирныхъ кислотъ (кромѣ уксусной, масляной и изомасляной кислотъ) соли получались въ видѣ густыхъ сироповъ. Всѣ онѣ имѣли нормальный составъ: исключеніе составляла соль диметиламина гексагидробензойной кислоты, которая оказалась кислою солью $NH(CH_3)_2 + 2C_7H_{12}O_2$.

Чистыя, сухія или сиропообразныя соли помѣщались въ тонкостѣнныя трубки и послѣ опредѣленія вѣса, взятаго для опыта количества соли, нагрѣвались въ высокой стеклянной муфтѣ въ парахъ нитробензола при 210°—212°. Температура повышена, сравнительно съ прежними опытами, чтобы имѣть данныя для получасовой скорости и такихъ кислотъ, которыя медленно амидируются. При этой высокой температурѣ опредѣляли процентъ амидированія отвѣчающій получасовому нагрѣванію; далѣе это число, для краткости, зовется получасовой скоростью. Затѣмъ опредѣлялся предѣлъ амидированія, нагрѣваніемъ въ продолженіе достаточнаго числа сутокъ. Аналитическіе методы для изслѣдованія хода реакціи были тѣ же, которые указаны выше при опредѣленіи чистоты солей амміака и диметиламина. Предѣлъ амидированія не удалось опредѣлить для гексагидробензойной кислоты: какъ для аммонійной, такъ и для диметиламинной солей трубки разрывались два или три часа послѣ начала нагрѣванія.

Предѣльныя кислоты. Опыты надъ амидированіемъ предѣльныхъ кислотъ даны въ слѣдующей таблицѣ. Въ таблицу вошли данныя моихъ прежнихъ опытовъ надъ амидированіемъ предѣльныхъ кислотъ дѣйствіемъ амміака на кислоты при 157°. Опыты надъ амидированіемъ этихъ кислотъ дѣйствіемъ диметиламина при 212° сдѣланы Ю. Кригеромъ. (См. табл. на стр. 106).

Въ виду неполной точности условій опытовъ, за невозможностью вывести константу скорости, приходится сужденіе о вліяніи строенія кислотъ на образованіе амидовъ основать на часовыхъ (получасовыхъ) скоростяхъ и предѣлахъ. Которому изъ этихъ двухъ данныхъ отдать предпочтеніе? Это будетъ зависѣть отъ характера вопроса, для рѣшенія котораго мы собираемся примѣнить эти данныя. Имѣя, главнымъ образомъ, рѣшить вопросъ о вліяніи строенія углеродной цѣпи кислотъ на скорость амидированія, данныя предѣла представляютъ для насъ второстепенное значеніе въ томъ смыслѣ, что предѣлы амидированія жирныхъ кислотъ разнообразнѣйшихъ изомерныхъ формъ, такъ какъ они получаются послѣ многосуточнаго нагрѣванія солей, являются весьма близкими. По продолжительности опыта, по значительности количества образующагося

Предѣльныя кислоты.	Амміакъ + кислота при 157°.		Диметиламинъ + кислота при 212°.	
	Часовая скорость.	Предѣлъ.	Получасовая скорость.	Предѣлъ.
Муравьиная кислота	57,46	—	—	—
CH_3-COOH Уксусная к.	50,90	81,46	84,79	92,27
CH_3-CH_2-COOH Пропіоновая к.	50,93	84,71	81,59	91,61
$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ Масляная к.	42,46	84,13	76,11	88,72
$CH_3-CH(CH_3)-COOH$ Изомасляная к.	37,09	84,67	48,57	87,36
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-COOH$ Изовалеріановая к.	—	—	66,15	90,43
$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-COOH$ Метилэтилуксусная к.	—	—	29,80	86,81
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$. Капроновая к.	48,17	84,33	81,06	92,00

амида, на предѣлѣ вліянія изомеріи углеродной цѣпи уже изгладилось. Данныя для предѣловъ внесены въ таблицу, главнымъ образомъ, для доказательства правильности теченія опыта.

Условившись, что для изученія вопроса о вліяніи строенія углеродной цѣпи важны скорости амидированія, мы, прежде всего, особенно подчеркнемъ, что часовыя скорости, полученныя при амидированіи солей аммонія, измѣняются при изомерныхъ кислотахъ совершенно параллельно съ измѣненіемъ получасовыхъ скоростей амидированія солей диметиламина: однимъ и тѣмъ же измѣненіямъ въ строеніи углеродной цѣпи отвѣчаютъ аналогичныя измѣненія въ ходѣ данныхъ для скоростей. Кромѣ того, сдѣлаемъ еще добавочное напоминовеніе, что по опытамъ Мусселіуса [1]), изъ нашей же лабораторіи, амидированіе кислотъ и вторичныхъ аминовъ протекаетъ совершенно аналогично амидированію кислотъ и амміака.

[1]) Ж. Р. Х. О. 32, 29.

Сдѣлавъ гипотезу, что и при кислотахъ предѣльнаго ряда, вліяніе на скорость амидированія слѣдуетъ тѣмъ же правиламъ, которыя установлены для образованія другихъ рядовъ предѣльныхъ соединеній (сложныхъ и простыхъ эфировъ, аминовъ) и обусловливается нахожденіемъ и помѣщеніемъ въ главной цѣпи боковыхъ цѣпей [1]), мы соотвѣтственно этому расположимъ имѣющійся опытный матеріалъ для приложенія этихъ правилъ къ кислотамъ. По гипотезѣ, конечныя звенья цѣпи—при кислотахъ, стало быть карбоксилъ CO.HO, вліяя на обсолютныя величины скоростей той или другой реакціи, не должны измѣнять соотношеній этихъ скоростей, т. е. относительнаго вліянія боковыхъ цѣпей. Поэтому и формулы кислотъ мы расположимъ въ той же системѣ, которую примѣняли прежде [2]) и не разъ изъясняли.

Нормальныя кислоты, $CH_3 — [CH_2]_n — COOH$. Это все первичныя кислоты по положенію карбоксила. Соединенія съ цѣпями нормальнаго строенія, не заключая боковыхъ цѣпей, какимъ бы функціямъ не принадлежали и въ какія реакціи бы ни вступали, представляютъ высшія цифры для скоростей этихъ реакцій. Предѣльныя кислоты въ этомъ отношеніи не отличаются отъ прочихъ соединеній и представляютъ наивысшія скорости и предѣлы амидированія.

	По амміаку		По диметиламину	
	Часовая скорость	Предѣлъ	Получас. ск.	Предѣлъ
Уксусная к.	50,90	81,46	84,79	92,27
Пропіоновая к.	50,93	84,71	81,59	91,61
Масляная к.	42,46	84,13	76,11	88,72
Капроновая к.	48,17	84,33	81,06	92,00

Сравнивать между собою абсолютныя величины скоростей и предѣловъ при реакціи амміака и диметиламина мы здѣсь не можемъ, потому что опыты произведены при различныхъ температурахъ (157° и 212°). Соотвѣтственно болѣе высокой температурѣ опытовъ съ диметиламиномъ, абсолютныя величины скоростей и предѣловъ значительно выше этихъ величинъ для солей аммонія. Послѣ этой оговорки, мы можемъ сдѣлать выводъ, что и при амидированіи цѣпь нормальнаго строенія, при отсутствіи боковыхъ цѣпей, даетъ наивысшія цифры для скоростей (не смотря на разность температуръ) и притомъ и тѣ и другія колеблются около нѣкоторой средней величины (отъ 42% до 51% для солей аммонія

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 29, 444.

[2]) Ж. Р. Х. О. 29, 444.

и отъ 76% до 85% для солей диметиламмонія). Почему для нормальной масляной кислоты и въ томъ и въ другомъ рядѣ цифръ получается пониженіе, сказать нельзя, такъ какъ четность или нечетность числа углеродныхъ атомовъ въ цѣпи, судя по скорости амидированія другихъ кислотъ, повидимому, не имѣетъ вліянія.

Съ появленіемъ боковыхъ цѣпей въ углеродной цѣпи кислотъ, скорости амидированія падаютъ и тѣмъ болѣе, чѣмъ ближе углеводородная боковая цѣпь приходится къ звену карбоксила. Приводимъ въ доказательство данныя для скоростей амидированія пропіоновой и изомасляной кислотъ.

	По аммiаку	По диметиламину
CH_3-CH_2-COOH пропіоновая к.	50,93	81,59
$CH_3-CH(CH_3)-COOH$ изомасляная к.	37,09	48,57

Тѣ же отношенія скоростей имѣютъ мѣсто при сравненіи скорости амидированія масляной кислоты съ скоростями амидированія изомерныхъ валеріановыхъ кислотъ

	По диметиламину
$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ масляная к.	76,11
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-COOH$ изовалеріановая к.	66,15
$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-COOH$ этилметилуксусная к.	29,80

Съ триметилуксусной кислотой не пришлось сдѣлать опыта, но по сообщенію Э. Фишера [1]), триметилуксусный эфиръ съ амміакомъ не даетъ амида этой кислоты. Очевидно, въ этомъ случаѣ, при нахожденіи двухъ боковыхъ цѣпей у ближайшаго къ карбоксилу звена, скорость амидированія падаетъ до минимума. Такимъ образомъ, правильности измѣненія скоростей реакціи въ зависимости отъ строенія углеродной цѣпи, найденныя при другихъ рядахъ соединеній, повторяются и при кислотахъ. Какъ и при измѣненіи температуръ кипѣнія [2]), конечныя звенья цѣпей (т. е. функція соединенія) не оказываютъ вліянія и при образованія производныхъ, какъ алкоголей, такъ и кислотъ, вліяніе строенія углеводородной цѣпи сказывается аналогичными измѣненіями скоростей.

---

[1]) Berl. Ber. *1902*, 35, 844.

[2]) Ж. Р. Х. О. 29, 457.

Этотъ выводъ не совпадаетъ съ данными для молекулярной электропроводности этихъ кислотъ, сдѣланными Оствальдомъ и затѣмъ Биллицеромъ [1]). При малыхъ электропроводностяхъ, представляемыхъ этими кислотами, цифры этихъ наблюдателей нерѣдко не сходятся, такъ что и выводы относительно вліянія строенія цѣпи получаются противорѣчащіе. Для подтвержденія сказаннаго приведу нѣсколько сравненій молекулярной электропроводности *K* для жирныхъ кислотъ.

	По Оствальду	По Биллицеру
CH_3-COOH уксусная к.	0,00180	
CH_3-CH_2-COOH пропіоновая к.	0,00134	
$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ масляная к.	0,00149	0,00154
$CH_3-CH(CH_3)-COOH$ изомасляная к.	0,00144	0,00162
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ валеріановая		0,00161
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-COOH$ изовалеріановая к.		0,00173
$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-COOH$ этилметилуксусная к.		0,00168
$CH_3-C(CH_3)_2-COOH$ триметилуксусная к.		0,000978

Вхожденіе боковой цѣпи, по Оствальду, уменьшаетъ электропроводность, а по Биллицеру ее увеличиваетъ. Въ этомъ случаѣ, какъ и при аминахъ [2]), скорости при реакціяхъ въ отсутствіи воды и электропроводности въ водныхъ растворахъ не даютъ однозначущихъ результатовъ относительно вліянія строенія соединеній.

Ароматическія кислоты. Слѣдующая таблица заключаетъ сдѣланные съ ароматическими кислотамя опыты амидированія. Всѣ эти опыты какъ надъ дѣйствіемъ амміака, такъ и надъ дѣйствіемъ диметиламина на ароматическія кислоты, сдѣланы М. Дитрихомъ.

[1]) Monatshefte, 20, 666. [2]) Ж. Р. Х. О. 26, 61.

Ароматическія кислоты.	Амміакъ+кислота при 212°.		Диметиламинъ+кислота при 212°.	
	Получасовая скорость.	Предѣлъ.	Получасовая скорость.	Предѣлъ.
COOH.C<(CH CH / CH CH)>CH бензойная к.	30,80	75,00	23,26	65,79
COOH.C<(CH_3.C CH / CH CH)>CH ортотолуиловая к.	29,08	83,36	19,42	74,34
COOH.C<(CH C.CH_3 / CH CH)>CH метатолуиловая к.	56,41	78,54	26,44	64,07
COOH.C<(CH CH / CH CH)>C.CH_3 паратолуиловая к.	32,61	77,09	24,89	64,29
COOH.C<(CH C.CH_3 / CH C.CH_3)>CH мезитиленовая к.	50,02	77,64	29,34	72,55
C_6H_5—CH_2—COOH. фенилоуксусная к.	80,17	89,63	75,61	92,15
C_6H_5—CH_2—CH_2—COOH. фенилопропіоновая к.	72,46	81,24	71,44	89,91
C_6H_5—CH=CH.COOH. коричная к.	—	—	53,32	78,02
COOH.CH<(CH_2 CH_2 / CH_2 CH_2)>CH_2. гексагидробензойная к.	71,68	—	30,15	—

На основаніи моихъ прежнихъ изслѣдованій, какъ этерификаціи, такъ и амидированія, среди ароматическихъ кислотъ должно отличать: 1) кислоты съ карбоксиломъ при углеродѣ бензольнаго кольца, которыя всѣ будутъ третичными и 2) кислоты съ карбоксиломъ въ боковой цѣпи, которыя могутъ быть первичными, вторичными и третичными. Начинаемъ съ кислотъ перваго рода.

1. По прежнимъ моимъ изслѣдованіямъ, при 157° скорости амидированія ароматическихъ кислотъ съ карбоксиломъ при углеродѣ бензольнаго кольца были ничтожно малыя, почему и предѣлы амидированія даже не могли быть опредѣлены. Изслѣдованія М. Дитриха, сдѣланныя при 212°, существенно дополняютъ мои прежнія наблюденія: имѣются данныя для получасовыхъ скоростей и для предѣловъ, какъ для реакціи амміака съ ароматическими кислотами, такъ и для реакціи диметиламина. Въ большинствѣ случаевъ данныя для диметиламина ниже, чѣмъ данныя для амміака: можетъ быть это происходить потому, что соли диметиламина (какъ болѣе прочныя?) труднѣе отдаютъ воду при переходѣ въ амиды. Выписываемъ изъ таблицы данныя амидированія этой группы ароматическихъ кислотъ.

	По амміаку		По диметиламину	
	Получасовая скорость.	Предѣлъ.	Получасовая скорость.	Предѣлъ.
Бензойная к. . . .	30,80	75,00	23,26	65,79
Ортотолуиловая . .	29,08	83,36	19,42	74,34
Метатолуиловая . .	56,41	78,54	26,44	64,07
Паратолуиловая . .	32,61	77,09	24,89	64,29
Мезитиленовая к. .	50,02	77,64	19,34	72,55

Какъ третичныя кислоты, разсматриваемыя кислоты имѣютъ, вообще говоря, при температурѣ опыта значительныя скорости, хотя предѣлы амидированія, особенно по диметиламину, гораздо ниже предѣловъ амидированія предѣльныхъ кислотъ. Помѣщеніе боковой цѣпи въ гомологахъ бензойной кислоты оказываетъ сильное вліяніе какъ на скорость, такъ и на предѣлъ амидированія. По сравненію съ бензойной кислотой, помѣщеніе метильной группы въ ортоположеніи въ ортотолуиловой кислотѣ понижаетъ скорость; въ мета- и параположеніи вліяніе боковой цѣпи противоположное и скорость возростаетъ. По скорости амидированія, толуиловыя кислоты воспроизводятъ ту же правильность, которая была открыта при изученіи скорости реакціи изомерныхъ толуидиновъ (какъ при дѣйствіи на нихъ галоидгидриновъ, такъ и при ихъ ацетилированіи) повторилось при изученіи этерификаціи крезоловъ, повторяется и здѣсь при изученіи скорости амидированія изомерныхъ толуиловыхъ кислотъ. Максимумъ скорости наблюдается при метаположеніи боковой цѣпи, а минимумъ, когда она въ ортоположеніи. Это будетъ первое направленіе распредѣленія скорости въ бензолахъ вторичнаго замѣщенія.

На предѣлы амидированія толуиловыхъ кислотъ относительное положеніе боковой цѣпи имѣетъ также значительное вліяніе, но по

эффекту оно противоположно вліянію на скорость: при ортоположеніи боковой цѣпи имѣемъ высшіе предѣлы, которые уменьшаются (при диметиламинѣ на 10 процентовъ), если боковая цѣпь находится въ мета- или параположеніи. Въ періодѣ равновѣсія устанавливается равнодѣйствующая относительно скорости противоположной реакціи образованія и распаденія амида.

2. Переходимъ къ разсмотрѣнію амидированія второй группы ароматическихъ кислотъ съ карбоксиломъ въ боковой цѣпи. Какъ и при прежнемъ изслѣдованіи было установлено, эти кислоты являются аналогами предѣльныхъ кислотъ и для первичной формы кислоты съ большими скоростями и предѣлами амидированія. Въ подтвержденіе сказаннаго приводимъ слѣдующую выписку изъ таблицы:

	По амміаку		По диметиламину	
	Получас. ск.	Предѣлъ	Получас. ск.	Предѣлъ
$C_6H_5-CH_2-COOH$ фенилоуксусная к.	80,17	89,63	75,61	92,15
$C_6H_5-CH_2-CH_2-COOH$ фенилопропіоновая к.	72,46	81,24	71,44	89,91

Скорости и предѣлы не уступаютъ скоростямъ и предѣламъ первичныхъ предѣльныхъ кислотъ, а потому, какъ это и указано было 17 лѣтъ тому назадъ, и эти данныя (подобно даннымъ этерификаціи), могутъ служить для отличія этихъ кислотъ отъ ароматическихъ кислотъ съ карбоксиломъ при углеродѣ бензольнаго кольца.

При коричной кислотѣ, при которой имѣются данныя только для соли диметиламина (соль аммонія въ чистомъ видѣ не получается), видимъ, соотвѣтственно вторичному строенію кислоты, паденіе скорости и предѣла:

	По диметиламину	
	Получас. ск.	Предѣлъ
$C_6H_5-CH{=}CH-COOH$ коричная к.	53,32	78,02

Вліяніе двойной связи боковой цѣпи является незамѣтнымъ.

3. Осталось разсмотрѣть явленія амидированія для послѣдней кислоты, занесенной въ таблицу—для кислоты гексагидробензойной. Недостаточное постоянство солей при нагрѣваніи позволило опредѣленіе исключительно скорости амидированія, какое является весьма значительнымъ (по амміаку=71,68%). Малая величина для амидированія по диметиламину находится въ зависимости съ ненормальнымъ составомъ этой соли. Воздерживаюсь отъ обобщеній, потому что другихъ членовъ этого ряда полиметиленовыхъ кислотъ

(гексагидротолуиловыя и гексагидромезитиленовая кислоты), которыя были уже приготовлены, не пришлось амидировать.

Изслѣдованіе это приводитъ къ слѣдующимъ выводамъ, относительно вліянія строенія углеродной цѣпи кислотъ на скорость амидированія:

1) Въ предѣльныхъ кислотахъ скорость амидированія является наибольшей въ кислотахъ нормальнаго строенія углеродной цѣпи; при появленіи боковыхъ цѣпей, увеличеніи ихъ числа и приближенія примыканія ихъ къ звену карбоксила, скорость падаетъ.

2) Въ ароматическихъ кислотахъ, карбоксилъ которыхъ примыкаетъ къ углеродному атому бензольнаго кольца, скорость амидированія является малою, какъ вообще для третичныхъ кислотъ. Вліяніе боковыхъ цѣпей весьма значительно: находясь въ ортоположеніи боковая цѣпь уменьшаетъ скорость амидированія, находясь въ мета- и параположеніи, цѣпь можетъ оказывать ускоряющее вліяніе.

3) Ароматическія кислоты, съ карбоксиломъ въ боковой цѣпи, суть аналоги предѣльныхъ кислотъ съ большими скоростями для первичныхъ кислотъ и съ уменьшающимися скоростями для кислотъ вторичныхъ.

4) Настоящее изслѣдованіе даетъ еще одно новое подтвержденіе ранѣе выведенныхъ правильностей вліяніе строенія цѣпи на скорость образованія производныхъ. Въ предѣльномъ рядѣ скорости образованія сложныхъ эфировъ алкоголей, ихъ простыхъ эфировъ, ихъ аминовъ, затѣмъ сложныхъ эфировъ кислотъ и ихъ амидовъ зависятъ отъ присутствія или отсутствія боковыхъ цѣпей, ихъ числа и помѣщенія въ цѣпи въ смыслѣ большаго или меньшаго приближенія къ тому звену, въ которомъ происходитъ та или другая реакція. Одна правильность обнимаетъ и производныя алкоголей и производныя кислотъ. Въ ароматическихъ кислотахъ первой группы мы тоже встрѣчаемъ правильности вліянія относительнаго положенія боковой цѣпи, которыя мы уже встрѣтили при изученія образованія производныхъ изомерныхъ толуидиновъ и крезоловъ. Сказанное позволяетъ надѣяться, что эти частныя правильности приведутъ къ установленію болѣе общихъ законовъ распредѣленія скоростей образованія углеродистыхъ соединеній, заключающихъ цѣпи или кольца всякаго строенія.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

328. Дѣйствіе дипропиламина на изомерные нитрогалоидобензолы.

Эльмара Пэрна.

Галоидъ, соединенный съ атомомъ углерода бензольнаго кольца, лишенъ способности вступать въ реакціи обмѣна, но пріобрѣтаетъ эту способность введеніемъ къ другимъ углероднымъ атомамъ кольца нѣкоторыхъ группъ, преимущественно группы нитро. Извѣстно было однако, что не во всѣхъ положеніяхъ группа нитро оказываетъ подобное вліяніе. Нагорновъ [1]) количественными опытами, при дѣйствіи дипропиламина на изомерные бромнитробензолы (при 184°) разъяснилъ эти отношенія. Дипропиламинъ дѣйствуетъ, напр., на ортобромнитробензолъ по слѣдующему уравненію:

$$(NO_2)C_6H_4Br + 2NH(C_3H_7)_2 = (NO_2)C_6H_4.N(C_3H_7)_2 + NH(C_3H_7)_2.HBr$$

Опредѣленіе брома въ получаемой бромистоводородной соли допускаетъ слѣдить за реакціею. Оказалось, что въ изомерныхъ бромнитробензолахъ величина обмѣна, выраженнаго въ процентахъ всего количества брома въ ароматическомъ соединеніи, выражается слѣдующими цифрами, въ зависимости отъ относительнаго положенія нитрогруппы для 45-ти минутъ.

Ортосоединеніе	Метасоединеніе	Парасоединеніе
Br, NO_2 (орто)	Br, NO_2 (мета)	Br, NO_2 (пара)
88,8%	0	21,7%

Получается распредѣленіе скорости согласно третьему направленію [2]) возможныхъ скоростей распредѣленія для двузамѣщенныхъ бензоловъ.

Проф. Н. Меншуткинъ предложилъ мнѣ дополнить и обобщить правильности Нагорнова изслѣдованіемъ дѣйствія дипропиламина на изомерные хлорнитробензолы и на моноіоднитробензолы.

Изомерные хлорнитро- и бромнитробензолы были получены очищеніемъ продажныхъ препаратовъ. Іоднитробензолы приготовлены

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 29, 705.

[2]) Н. Меншуткинъ. Органич. химія, 4-ое изд. стр. 30.

нитрованіемъ іодбензола (для орто- и парасоединенія); метасоединеніе получено изъ метанитранилина. Препараты получились со слѣдующими температурами плавленія:

	Орто	Мета	Пара
$(NO_2)C_6H_4Cl$	32°,5	45°	83°
$(NO_2)C_6H_4Br$	43°	56°	125°
$(NO_2)C_6H_4J$	49°,5	34°	172°

Для хлорнитро-и бромнитробензоловъ температуры плавленія измѣняются весьма правильно: минимумъ падаетъ на ортосоединенія, максимумъ на парасоединенія, причемъ бромистыя соединенія плавятся выше хлористыхъ. Въ ряду іодистыхъ соединеній минимумъ температуры плавленія представляетъ метасоединеніе, максимумъ остается въ парарядѣ, равно какъ и болѣе высокія температуры плавленія сравнительно съ хлористыми и бромистыми соединеніями.

Дипропиламинъ очищенъ фракціонированіемъ продажнаго препарата. Методъ оперированія и анализа продуктовъ былъ тотъ же, какъ и у Нагорнова, причемъ первоначально убѣждались въ качественномъ ходѣ реакціи и полученіи соотвѣтственныхъ производныхъ нитранилиновъ, которыя были уже въ рукахъ Нагорнова. Первый рядъ опытовъ сдѣланъ при 130°, такъ какъ ортонитроіодбензолъ разлагается при 183° съ выдѣленіемъ свободнаго іода; впрочемъ, какъ далѣе будетъ видно, все-таки пришлось сдѣлать второй рядъ опытовъ при 183°.

Вліяніе помѣщенія нитрогруппы. Опыты при 130° (въ парахъ изоамиловаго алкоголя). Смѣси двухъ частицъ амина и одной галоидонитробензола запаивались въ трубочки и нагрѣвались въ продолженіе 45 минутъ, затѣмъ трубки быстро охлаждались ледяною водою, разбивались и по нейтрализованіи азотной кислотой и фильтрованіи, галоидъ бензольнаго соединенія, перешедшій въ галоидоводородную соль, опредѣлялся вѣсовымъ путемъ въ видѣ галоиднаго серебра. За отсутствіемъ у Нагорнова данныхъ для этой температуры, пришлось сдѣлать опыты и съ бромнитробензолами.

Хлорнитробензолы.

Орто.	0,3868 гр. $C_6H_4(NO_2)Cl$ и 0,518 гр. амина дали 0,0417 AgCl+0,004 Ag. Величина обмѣна	13,06%
Мета.	0,3971 гр. и 0,520 амина. Взаимодѣйствія нѣтъ	0
Пара.	0,4074 гр. и 0,5317 амина дали 0,0032 AgCl. Величина обмѣна	0,83%

Бромнитросоединенія.

Орто. 0,4126$C_6H_4(NO_2)Br$ и 0,414 амина дали 0,0695 гр. AgBr+0,0046 Ag. Величина обмѣна . . 19,86%

Мета. 0,4202 гр. и 0,4197 амина. Взаимодѣйствія нѣтъ 0

Пара. 0,4159 гр. и 0,4079 амина дали 0,0054 AgBr. Величина обмѣна 1,44%

Іоднитросоединенія.

Орто. 0,3734 $C_6H_4(NO_2)J$ и 0,3038 амина дали 0,0928 AgJ+0,0093 Ag. Величина обмѣна 32,05%

Мета. 0,3737 гр. и 0,3042 гр. амина. Легкая муть. Взаимодѣйствія нѣтъ 0

Пара. 0,3736 гр. и 0,3041 гр. амина дали 0,0041 AgJ. Величина обмѣна 1,17%

Сопоставляемъ полученныя цифры въ слѣдующей таблицѣ:

	Орто	Мета	Пара
$C_6H_4(NO_2)Cl$	13,06	0	0,83
$C_6H_4(NO_2)Br$	19,86	0	1,44
$C_6H_4(NO_2)J$	32,05	0	1,17

Таблица показываетъ, что при взаимодѣйствіи нитрогалоидобензоловъ съ дипропиламиномъ и при 130° получаемъ опять максимумъ дѣйствія для ортосоединеній, отсутствіе реакціи для метасоединеній и малое взаимодѣйствіе для парасоединеній. Общій типъ распредѣленія скорости тотъ же, который наблюдалъ Нагорновъ, т. е. отвѣчаетъ третьему направленію распредѣленія скоростей для двузамѣщенныхъ бензоловъ. Предоставляя себѣ далѣе разсмотрѣть вліяніе природы галоида и останавливаясь, сейчасъ, исключительно на установленіи правильности распредѣленія скорости реакціи и вліяніи помѣщенія нитрогруппы въ бензольномъ кольцѣ, нельзя не сказать, что малыя скорости взаимодѣйствія галоидонитробензоловъ параряда не допускаютъ сдѣлать точнаго вывода. Вотъ причина, которая заставила сдѣлать опыты при высшей температурѣ, т. е. при 183° и повторить опыты Нагорнова съ бромнитробензолами. Теченіе каждаго отдѣльнаго опыта 45 минутъ.

Хлорнитробензолы.

Разлож.

Орто. 0,3936 $C_6H_4(NO_4)Cl$ и 0,5053 амина дали 0,2568 гр. AgCl+0,0136 Ag. Величина обмѣна . . 76,7%

Мета. 0,3927 гр. и 0,5055 амина. Взаимодѣйствія нѣтъ 0

Пара. 0,425 гр. и 0,5588 амина дали 0,0138 гр. AgCl. Величина обмѣна 3,6%

Бромнитробензолы.

Орто. 0,4122 гр. $C_6H_4(NO_2)Br$ и 0,4126 амина дали 0,3316 гр. $AgBr + 0,0053$ Ag. Величина обмѣна. 88,6%

Мета. 0,4137 гр. и 0,4149 гр. амина. Взаимодѣйствія нѣтъ 0

Пара. 0,4037 гр. и 0,4041 гр. амина дали 0,0635 гр. $AgBr + 0,0072$ Ag. Величина обмѣна 21,3%

Іоднитробензолы.

Орто. 0,3735 гр. $C_6H_4(NO_2)J$ и 0,303 амина. Выдѣлился свободный іодъ . . . . Разлож.

Мета. 0,3735 гр. и 0,3036 гр. амина дали 0,0043 AgJ. Величина обмѣна 1,2%

Пара. 0,3736 гр. и 0,3042 амина дали 0,0289 гр. $AgJ + 0,011$ Ag. Величина обмѣна. 14,99%

Для наглядности сопоставимъ эти данныя въ таблицу.

	Орто.	Мета.	Пара.
$C_6H_4(NO_2)Cl$	76,7	0	3,6
$C_6H_4(NO_2)Br$	88,6	0	21,3
$C_6H_4(NO_2)J$	разл.	1,2	15,0

Возвышеніе температуры реакціи значительно возвысило и величину обмѣна. Теперь, на основаніи этихъ цифръ, кстати сказать, вполнѣ подтверждающихъ опыты Нагорнова съ бромнитробензолами, можно сдѣлать выводъ, что, не смотря на природу галоида, во всѣхъ рядахъ имѣется одно и то же распредѣленіе скорости взаимодѣйствія и что дѣйствительно эта реакція слѣдуетъ третьему направленію распредѣленія скоростей для двузамѣщенныхъ бензоловъ.

Можно ли еще болѣе обобщить это положеніе и сказать, что всегда галоидъ въ бензольномъ производномъ, находясь въ метаположеніи по отношенію къ нитрогруппѣ, не будетъ подлежать обмѣну? Есть нѣсколько случаевъ среди дихлорнитробензоловъ, которые подтверждаютъ это положеніе. Такъ напр. изъ слѣдующихъ трехъ дихлорнитробензоловъ,

Cl, NO_2, Cl — Cl, NO_2, Cl — Cl, NO_2, Cl

первые два, заключающіе атомы галоида въ орто или параположеніи по отношенію къ нитрогруппѣ, при дѣйствіи алкогольнаго амміака обмѣниваютъ именно эти атомы хлора на амидогруппу и даютъ хлорнитроанилины, тогда какъ третій изъ указанныхъ дихлор-

нитробензоловъ, въ которомъ оба атома галоида находятся въ метаположеніи по отношенію къ нитрогруппѣ, вовсе не вступаетъ въ реакцію. Эти соотношенія предположительно будутъ изслѣдованы количественно въ нашей лабораторіи. Выше мы приписали различный ходъ реакціи для двухлорнитробензоловъ исключительно вліянію нитрогруппы и не приняли во вниманіе нахожденіе двухъ атомовъ галоида. Прямые опыты нагрѣванія парадихлор- и парадибромбензоловъ съ дипропиламиномъ при 183° въ продолженіе 45 минутъ не показали и слѣдовъ взаимодѣйствія. Одни галоиды не вліяютъ на возникновеніе способности къ обмѣну.

Разсматривая таблицу опытовъ, видимъ, что метаіодонитробензолъ показываетъ слабый обмѣнъ галоида (1,2%), а не полное отсутствіе реакціи, какъ при соотвѣтствующихъ хлоро- и бромосоединеніяхъ. Это очень цѣнное данное для характеристики такъ называемаго полнаго минимума реакціи. Реакція все-таки имѣетъ мѣсто и съ весьма малою, но иногда измѣримою скоростью. Послѣ указаннаго наблюденія надъ метаіоднитробензоломъ, для той же характеристики минимума, былъ сдѣланъ опытъ съ метахлорнитробензоломъ, который, какъ выше указано, при 130°, въ продолженіе 45 минутъ не даетъ слѣдовъ реакціи: при нагрѣваніи въ продолженіе 20-ти часовъ, замѣчены слѣды обмѣна: 0,3992 гр. $C_6H_4(NO_2)Cl$ и 0,5216 гр. дипропиламина дали 0,0017 AgCl, что отвѣчаетъ величинѣ обмѣна въ 0,4%.

Вліяніе природы галоида на величину обмѣна въ орто- и метарядахъ представляется аналогичнымъ тому, что наблюдается въ соединеніяхъ съ открытыми цѣпями, т. е. величина обмѣна и стало быть скорость реакціи возрастаютъ отъ хлора, чрезъ бромъ къ іоду. Только въ соединеніяхъ параряда эта обычная правильность не имѣетъ мѣста: какъ въ опытахъ при 130°, такъ особенно въ ряду опытовъ, сдѣланныхъ при 183°, наибольшій обмѣнъ замѣчается для бромнитробензоловъ. Это обстоятельство не нарушаетъ и для іодистыхъ соединеній принадлежность хода реакціи къ третьему направленію распредѣленія скорости, но, быть можетъ, показываетъ возможность перехода отъ перваго типа распредѣленія скорости, выражаемаго ломаной линіей [1]) къ второму типу, выражаемому прямой линіей. Во всякомъ случаѣ, іодистыя соединенія и по величинѣ обмѣна нѣсколько отличны отъ хлоро и бромнитробензоловъ. Такое же различіе было выше указано и относительно температуръ плавленія этихъ соединеній.

---

[1]) Меншуткинъ. Ж. Р. Х. О. 30, 232.

Въ виду многочисленныхъ случаевъ, гдѣ вліяніе боковой цѣпи въ ортоположеніи производитъ уменьшеніе скорости реакціи, настоящее изслѣдованіе, показывающее, напротивъ, ускоряющее вліяніе нитрогруппы къ ортоположеніи, заслуживаетъ въ томъ смыслѣ вниманія, что указываетъ, что теорія, которая объяснитъ эти противорѣчивыя данныя, не можетъ быть основана на исключительно механическомъ представленіи, какова теорія Виктора Мейера, при помощи которой объясняютъ задерживающее скорость вліяніе группъ въ ортоположеніи.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

329. Объ измѣненіи теплоемкости органическихъ жидкостей съ температурой.

В. Я. Курбатова.

Принято считать, что измѣненіе различныхъ свойствъ тѣлъ съ температурой выражается вообще простыми, часто линейными формулами. Основаніемъ для такого заключенія послужили весьма простой законъ расширенія газовъ (Гей-Люссака) и законъ расширенія жидкостей (Менделѣева). Впослѣдствіи это правило оказалось возможнымъ распространить и на другія свойства тѣлъ. Оказалось, что они выражаются или прямыми или кривыми очень малой кривизны. Тамъ, гдѣ были исключенія изъ этого правила, т. е. кривыя принимали сложную форму, искали причинъ въ измѣненіяхъ строенія молекулъ изслѣдуемаго тѣла. Такъ: минимумъ теплоемкости воды, максимумъ плотности насыщенныхъ паровъ уксусной кислоты, максимумъ скрытой теплоты испаренія этиловаго спирта и уксусной кислоты и т. д. являются слѣдствіемъ диссоціаціи сложныхъ молекулъ этихъ жидкостей, а очень сложная зависимость измѣненія теплоемкости желѣза съ температурою обусловлена переходомъ желѣза въ полиморфныя формы и т. д. Въ одной изъ прежнихъ моихъ работъ [1]) мнѣ удалось показать, что максимумъ теплоемкости анилина около 100°—120° есть слѣдствіе диссоціаціи сложныхъ молекулъ жидкости. Этотъ максимумъ былъ исключеніемъ изъ правила Шиффа, по которому теплоемкость жидкостей измѣняется въ ли-

[1]) Ж. Р. Х. О. 34, 786.

нейной зависимости отъ температуры. И если правило Шиффа вѣрно, то указанное исключеніе является едва ли не самымъ нагляднымъ доказательствомъ существованія сложныхъ молекулъ, потому что переходы изъ одной формы въ другую всегда связаны съ поглощеніемъ или выдѣленіемъ тепла. Лишнее тепло, поглощаемое анилиномъ при нагрѣваніи отъ 100° до 130°, идетъ на диссоціацію сложныхъ молекулъ. Однако, для этого заключенія нужно было быть заранѣе увѣреннымъ въ томъ, что правило Шиффа вѣрно, когда рѣчь идетъ объ неассоціированныхъ жидкостяхъ.

Въ той формѣ, какъ предложилъ его Шиффъ, оно является чуть ли не самымъ простымъ и не имѣющимъ совершенно исключеній по сравненію съ другими подобными законами. Шиффъ [1]) изслѣдовалъ около сотни органическихъ жидкостей, принадлежащихъ къ различнымъ гомологичнымъ рядамъ, и для всѣхъ нихъ оказалось вѣрнымъ, что теплоемкость измѣняется въ линейной зависимости отъ температуры. Если мы обратимся къ даннымъ другихъ изслѣдователей, то у Реньо [2]) мы найдемъ то же самое для сѣрнистаго углерода, этиловаго эфира и хлористаго углерода. Однако, фонъ Рейсъ [3]), который изслѣдовалъ почти всѣ тѣ же жидкости и почти въ томъ же числѣ, какъ и Шиффъ, пришелъ къ иному заключенію. Онъ выразилъ теплоемкость всѣхъ изслѣдованныхъ имъ тѣлъ трехчленными формулами. Изъ нихъ многія даютъ замѣтные максимумы, напр. бензолъ при 63,9°, этилбензолъ 120,1°, муравьиная кислота 75° и т. д. Я уже указывалъ, что опыты фонъ Рейса, особенно при высокихъ температурахъ, не всегда надежны.

Въ опытахъ Шиффа есть одно обстоятельство, которое заставляетъ сомѣнваться въ томъ, что правило его такъ строго приложимо, какъ онъ высказалъ. Дѣло въ томъ, что температура нагрѣвателя измѣнялась въ его опытахъ отъ 133° до 67°, а температура калориметра отъ 15° до 8°; такимъ образомъ изслѣдованіе каждаго тѣла проведено въ интервалѣ всего 75°. Само собой разумѣется, что, если зависимость выражается не прямой, а кривой малой кривизны, то въ столь небольшомъ участкѣ кривая легко могла быть принята за прямую. Разницы между найденными изъ опыта и вычисленными числами,—разницы, происшедшія отъ того, что форма функціи есть кривая очень малой кривизны, а не прямая, можно было отнести къ ошибкамъ опыта. У Шиффа мы находимъ указаніе на возможность этого. Такъ, для нѣкоторыхъ веществъ,

[1]) Lieb. Ann. 234, 300, *1886*. Zeit. f. ph. Ch. 1. 376.

[2]) Mém. de l'Acad. Fr. 26.

[3]) Wied. Ann, 13.

напр. валеріановоизоамиловаго и пропіоновоизоамиловаго эфировъ теплоемкость при низкихъ температурахъ отличается на значительную величину отъ вычисленной. Напр., для пропіоновоизоамиловаго эфира мы имѣемъ для средней теплоемкости отъ 80° до 6,67° 0,4820 (найдено) вмѣсто 0,4797 (вычислено).

Еще одинъ выводъ той же работы Шиффа сомнителенъ. Онъ считаетъ, что «измѣненіе теплоемкости въ каждомъ членѣ ряда гомологовъ выражается одной общей прямой линіей или малымъ числомъ параллельныхъ линій. Это правило оказалось дѣйствительнымъ для слѣдующихъ случаевъ: 1) всѣхъ эфировъ жирныхъ кислотъ 2), бензола, толуола, мета- и параксилола 3) этилбензола, псевдокумола и мезитилена. Однако для бензойнокислыхъ метила, этила и пропила оно оказалось неприложимымъ и это опять-таки заставило предполагать, что, можетъ быть, опыты Шиффа не были достаточно чувствительны, чтобы замѣтить и въ вышеприведенныхъ случаяхъ разницу теплоемкостей.

Для того, чтобы составить вѣрное представленіе о точности правила Шиффа, я рѣшилъ опредѣлить теплоемкость нѣсколькихъ жидкостей, имъ изслѣдованныхъ, но продѣлать это при высшихъ температурахъ, чѣмъ тѣ, при которыхъ онъ работалъ. Тогда отклоненія отъ прямыхъ, ничтожныя въ маломъ интервалѣ температуръ, могли дать замѣтныя отклоненія въ большомъ.

Для изслѣдованія я выбралъ двѣ высоко кипящихъ жидкости— псевдокумолъ и этиловый эфиръ бензойной кислоты.

Псевдокумолъ неассоціированная жидкость, какъ всѣ углеводороды. Если первые члены бензольнаго ряда еще способны къ ассоціаціи, то, по мѣрѣ увеличенія молекулярнаго вѣса, эта способность все болѣе и болѣе утрачивается.

Съ другой стороны имѣть химическій индивидуумъ—псевдокумолъ очень трудно. Псевдокумолъ отъ Кальбаума послѣ просушки кипѣлъ при 169,4°—170,4°. Примѣсями были вѣротно этилбензолъ и мезитиленъ, отъ которыхъ конечно фракціонированіемъ освободиться невозможно. Согласно Шиффу эти примѣси не должны были влiять на результатъ, потому что теплоемкость ихъ и псевдокумола выражается тождественной формулой.

Псевдокумолъ былъ высушенъ хлористымъ кальціемъ и перегнанъ при 753,8°. Получены двѣ фракціи, равныя по вѣсу, первая—169,4°—169,9°, вторая 169,9°—170,4°. [По Ворингеру [1]) темп. кип. псевдокумола 169,2°, по Ландольдту и Яну 169° [2])].

---

[1]) Zeit. phys. Ch. 34, 260. [2]) Zeit. ph. Ch. 10, 3 *1892*.

Теплоемкость каждой фракціи изслѣдована отдѣльно. Опыты были произведены совершенно такъ же, какъ и при изслѣдованіи анилина. Въ нагрѣвателѣ анилинъ кипѣлъ при уменьшенномъ давленіи.

Опыты съ пустымъ флакономъ.

№ 132*a*. Водяное число 886,6 гр.; температура флакона $167{,}8^\circ = \theta$; температура калориметра $= T = 16{,}8^\circ$; $T - t_0 = 0{,}1282$; испр. 0,1266.

№ 133*d*. Водяное число 885,5 гр.; $\theta = 167{,}6^\circ$; $T - 18{,}2^\circ$; $T - t_0 = 0{,}1189$.

№ 133*e*. Водяное число 884,5; $\theta = 167{,}4$; $t_0 = 18{,}2^\circ$; $T - t_0 = 0{,}1202$. Среднее изъ трехъ $0{,}1216^\circ$ для водяного числа 885 и разности температуръ $149{,}4^\circ$.

Опыты съ фракціей 169,4°—169,9°.

№ 133*b*. Водяное число 885,7. Псевдокумола 18,3211 гр.; $\theta = 166{,}6^\circ$ $T_0 = 16{,}2^\circ$; $T - t_0 = 1{,}5908^\circ$. Отъ одного псевдокумола 1,4788°.

$$\int_{16,2}^{166,6} cdt = 71{,}49 \text{ кал. и } c = 0{,}4754.$$

№ 133*c*. Водяное число 886,5 гр. Псевдокумола 18,2579 гр. $\theta = 168{,}2^\circ$ $t_0 = 18{,}1^\circ$; $T - t_0 = 1{,}5928$. Отъ одного псевдокумола 1,4714°.

$$\int_{18,1}^{168,2} cdt = 71{,}42 \text{ и } c = 0{,}4758.$$

Опыты съ фракціей 169,9°—170,4°.

№ 132*b*. Водяное число 881. Псевдокумола 17,8606; $\theta = 167{,}6^\circ$, $t_0 = 18{,}4^\circ$; $T - t_0 = 1{,}5731$. Отъ одного псевдокумола 1,4511°.

$$\int_{18,4}^{167,6} cdt = 71{,}53 \text{ и } c = 0{,}4797.$$

№ 133*a*. Водяное число 883,4; Псевдокумола 17,7418. $\theta = 167{,}1^\circ$ $t = 17{,}7^\circ$; $T - t_0 = 1{,}5575$; Отъ одного псевдокумола 1,4355°.

$$\int_{17,7}^{167.1} cdt = 71{,}48 \quad c = 0{,}4784.$$

Результаты опытовъ даютъ два интересныхъ вывода. Теплоемкость первой фракціи—0,4756 съ наибольшимъ отклоненіемъ отъ средняго 0,05%. Теплоемкость второй фракціи 0,4789 съ наибольшимъ отклоненіемъ 0,1%. По Шиффу онѣ должны быть равны, а между тѣмъ разница среднихъ 0,85% выше погрѣшности опыта, не превосходящей 0,5%. Такимъ образомъ, вторая часть правила Шиффа оказывается лишь приближенно вѣрной.

Посмотримъ, сходятся ли данныя моего опыта съ формулой Шиффа. По его даннымъ, истинная теплоемкость выражается формулой $c_t = 0{,}3929 + 0{,}001043\ t$, а средняя — отъ температуры t до $t_1 = c_t^{t_1} = 0{,}3929 + 0{,}0005215\ (t + t_1)$. Чтобы показать, насколько близки данныя самого Шиффа къ вычисленнымъ изъ его формулы, выписываю его таблицу. Псевдокумолъ, съ которымъ онъ работалъ, кипѣлъ при 167,4°—168° и 763,8 мм.

Въ таблицѣ—первый столбецъ опытныя, послѣднiй—вычисленныя теплоемкости.

0,4297	64,7	8,07	0,4309
0,4305	64,72	7,85	0,4307
0,4409	80,45	7,60	0,4388
0,4382	80,27	7,60	0,4377
0,4539	110,05	9,41	0,4552
0,4537	110,05	9,41	0,4552
0,4682	135,06	10,60	0,4691
0,4673	130,07	10,12	0,4663

Изъ формулы Шиффа мы получаемъ $c_{18}^{168} = 4899$, а получено изъ опыта 0,4773—среднее изъ четырехъ опытовъ. Разница больше 3% и значительно выше ошибокъ опыта.

Перехожу къ изслѣдованiю бензойноэтиловаго эфира Хотя никто не изслѣдовалъ, ассоцiировано ли это вещество, однако, мы знаемъ, что всѣ сложные эфиры не ассоцiированы. Кромѣ того способность къ ассоцiацiи уменьшается при увеличенiи молекулярнаго вѣса. Молекулярный вѣсъ эфира очень высокъ = 150, кипитъ онъ значительно ниже кислоты (249°) и при обыкновенной температурѣ представляетъ весьма подвижную жидкость. Все это заставляетъ предполагать, что молекулы его неассоцiированы [1]). Это вещество, сверхъ того, легко получить въ чистомъ видѣ. Продуктъ, полученный отъ Кальбаума, былъ перегнанъ при 763 мм. Полученная жидкость была безцвѣтна и полъ килогр. перегналось при 212,6°—212,9°.

Теплоемкость опредѣлена въ двухъ серiяхъ опытовъ.

Температура флакона во второй серiи выше, чѣмъ въ первой.

Первая серiя.

Опыты съ пустымъ флакономъ.

№ 5. Водяное число 869, $\theta = 205{,}5°$, $T = 18{,}3°$; $T - t_0 = 0{,}1498°$.
№ 6. Водяное число 865; $\theta = 205{,}5°$; $T = 18°{,}0$; $T - t_9 = 0{,}1491°$.

---

[1]) Въ послѣднее время я опредѣлилъ скрытую теплоту испаренiя этого вещества. Константа Трутона оказалось 19,9.

Опыты съ наполненной бомбочкой.

№ 2. Водяное число 877; эфира 22,2106 гр., $\theta = 202°$; $T = 19°$; $T - t = 2{,}2195°$. Отъ одного эфира 2,0732.

$$\int_{19}^{202} cdt = 82{,}23 \qquad c = 0{,}4501$$

№ 2. Водяное число 874; эфира 21,3386, $\theta = 200{,}6°$, $T = 19{,}4°$; $T - t = 2{,}1321$. Отъ одного эфира 1,9872.

$$\int_{14,4}^{200,6} cdt = 81{,}4 \qquad c = 0{,}4496.$$

Вторая серія.

Опыты съ пустымъ флакономъ.

№ 9. Водяное число 879; $\theta = 209{,}5°$; $T = 17{,}7°$; $T - t_0 = 0{,}1595°$.

№ 10. Водяное число 873; $\theta = 210{,}5°$, $T = 16{,}6°$; $T - t_0 = 0{,}1646°$ испр. 0,1639°. Среднее изъ двухъ 0,1617°.

Опыты съ эфиромъ.

№ 7. Водяное число 870; эфира 21,2091; $\theta = 210{,}3$; $T = 18{,}7°$ $T - t_0 = 2{,}2727$. Отъ одного эфира 2,1088.

$$\int_{18,7}^{210,5} cdt = 86{,}5 \qquad c = 0{,}4512$$

№ 13. Водяное число 894; эфира 22,811 гр.; $\theta = 211°$; $T = 19°$; $T - t_0 = 2{,}3363°$. Отъ одного эфира 2,2065°.

$$\int_{19}^{211,5} cdt = 86{,}5 \qquad c = 0{,}4498.$$

Въ среднемъ изъ четырехъ опытовъ $c = 0{,}4501$ съ наибольшимъ отклоненіемъ 0,2%.

Шиффъ даетъ для бензойнокислаго этила $c_t = 0{,}3740 + 0{,}00075\ t$ и $c_t^{t'} = 0{,}3740 + 0{,}000375\ (t + t')$. Данныя его опытовъ и вычисленій приведены въ слѣдующей таблицѣ.

наблюд.		вычислен.
0,4088	80,23—10,93	0,4081
0,4079	79,95—10,75	0,4080
0,4182	110,00—10,74	0,4193
0,4194	109,95— 10,6	0,4192
0,4291	133,3— 11,9	0,4282

По формулѣ Шиффа мы получили $c_{19}^{210} = 0{,}4598$, что отличается отъ полученнаго мною изъ опыта на $2^0/_0$. Можно было бы предположить, что разница съ формулой Шиффа зависитъ отъ деталей метода и индивидуальныхъ особенностей наблюдателей. Однако, въ одно время съ описываемыми опытами, я производилъ опыты съ съ анилиномъ и тамъ различіе съ опытными данными Шиффа не превышало ошибокъ опыта [1]).

Разсматривая результаты Шиффа, мы замѣчаемъ, что хотя онъ ни для одного вещества не изслѣдовалъ теплоемкости на всемъ разстояніи отъ температуры плавленія до кипѣнія, но для различныхъ веществъ пройдены различныя части кривой. Такъ, для бензола и ксилола и другихъ, кипящихъ ниже 130°, мы имѣемъ теплоемкость вплоть до температуры кипѣнія, для янтарноамиловаго эфира и др., теплоемкости при температурахъ на 150° ниже температуры кипѣнія. Такимъ образомъ мы можемъ сказать, что вообще въ интервалѣ температуръ 80° кривую теплоемкости можно принимать за прямую.

Однако, при большихъ разницахъ температуръ, какъ показываютъ наши опыты, необходимо зависимость теплоемкости отъ температуры выражать болѣе сложной функціей (кривая малой кривизны).

Кромѣ теоретическихъ сопоставленій правило Шиффа имѣло бы весьма важное значеніе при изслѣдованіи, напр., скрытыхъ теплотъ испаренія, если бы было совершенно точно. Измѣрять теплоемкости при высокихъ температурахъ не такъ легко, а знать эту величину необходимо, напр., при опредѣленіи скрытыхъ теплотъ испаренія.

Шиффъ такъ и поступалъ, высчитывая теплоемкость отъ температуры кипѣнія до комнатной изъ данныхъ при низкихъ температурахъ. Мнѣ уже приходилось указывать, что примѣненіе правила Шиффа можетъ привести къ значительнымъ ошибкамъ [2]).

Такимъ образомъ правило Шиффа—лишь приближенное. Теплоемкость нормальныхъ органическихъ жидкостей возростаетъ съ температурой и это возростаніе выражается кривой малой кривизны; теплоемкости близкихъ по молекулярному вѣсу гомологовъ выражаются весьма близкими формулами.

1902 г. декабрь.

---

[1]) Loco cit.

[2]) Ж. Р. Х. О. 34 641. Протоколъ засѣданій.

Изъ химической лабораторіи Михайловской Артиллерійской Академіи.

Опредѣленіе частичнаго вѣса нитрокрахмала.

А. Сапожникова.

Нитрокрахмалъ, примѣнявшійся въ этомъ изслѣдованіи, готовился двумя различными способами. Въ одномъ случаѣ примѣнялся способъ, данный гг. Вилемъ и Ленце въ ихъ систематической работѣ по нитрованію углеводовъ [1]); навѣска около 20 грамм. чистаго пшеничнаго крахмала, растертаго въ порошокъ, высушивалась при 50° и затѣмъ растворялась постепенно въ 250 куб. сант. холодной азотной кислоты уд. в. 1,52. Полученный прозрачный растворъ спустя 12 часовъ вливался въ 500 куб. сант. охлажденной сѣрной кислоты уд. в. 1,84; осѣвшій въ видѣ мелкихъ комочковъ нитропродуктъ отдѣлялся отъ кислотъ въ центрофугѣ, промывался долго водой до полученія нейтральной реакціи и затѣмъ высушивался на пористой глинѣ. Въ другомъ случаѣ нитраціи, высушенный и растертый въ порошокѣ крахмалъ прибавлялся постепенно къ готовой уже смѣси 1 части азотной кислоты уд. в. 1,48 и 3 частей сѣрной кислоты уд. в. 1,84 въ количествѣ 600 куб. сант.; нитрація продолжалась 24 часа, послѣ чего дальнѣйшая обработка была та же, что и въ первомъ случаѣ.

Имѣя въ виду неоднородность получаемаго при нитраціи продукта, который завѣдомо состоитъ изъ нѣсколькихъ продуктовъ различной степени нитраціи, полученный нитрокрахмалъ былъ обработанъ, согласно указаніямъ, имѣющимся въ работѣ Виля и Ленце, такимъ образомъ: сперва онъ кипятился съ абсолютнымъ спиртомъ, отдѣлялся отъ раствора фильтрованіемъ и на фильтрѣ промывался спиртомъ. Затѣмъ остатокъ растворялся въ смѣси спирта и ацетона и, послѣ отгонки ацетона кипяченіемъ на водяной банѣ, вновь осаждался; для удаленія спирта нитрокрахмалъ промывался горячей водой, высушивался сперва на глинѣ, затѣмъ 48 час. при 50° и наконецъ въ разрѣженномъ пространствѣ, надъ фосфорнымъ ангидридомъ отъ 2 недѣль (1-ый образецъ) до 2 мѣсяцевъ (2-ой образецъ).

Въ обоихъ случаяхъ нитрокрахмалъ получился въ видѣ бѣлоснѣжнаго порошка, при обыкновенной температурѣ очень стойкаго

---

[1]) Berl. Ber. *1898*. 87.

и оставшагося послѣ 1 года храненія въ сухомъ видѣ безъ малѣйшаго измѣненія. Опредѣленіе азота въ нитрометрѣ дало для обоихъ образцовъ тождественные результаты — 13,44% и 13,43% азота. Въ чистомъ ацетонѣ, а также въ уксусномъ эфирѣ, особенно при нагрѣваніи, онъ растворяется легко и безъ остатка. Небезъинтересно отмѣтить, что неоднократные опыты нитраціи крахмала, производившіеся еще ранѣе нѣкоторыми изъ моихъ учениковъ, не дали ни разу продукта, въ которомъ бы содержалось болѣе 13,5% N, и такимъ образомъ, получить нитрокрахмалъ съ 13,82—14,04% N указываемый въ работѣ Виля и Ленце, намъ не удалось.

Для опредѣленія частичнаго вѣса примѣнялся обыкновенный приборъ Бекмана съ паровой оболочкой [1]). Растворителемъ служилъ чистый ацетонъ (изъ бисульфита) отъ Кальбаума, который былъ еще подвергнутъ предварительно перегонкѣ; при производствѣ опытовъ обращалось вниманіе, чтобы кипѣніе происходило возможно энергичнѣе, при чемъ за 20 — 30 минутъ для чистаго ацетона удавалось получить совершенно постоянную температуру кипѣнія, безъ колебаній. Нитрокрахмалъ брался въ небольшихъ, не особенно плотно прессованныхъ пластинкахъ въ количествѣ отъ 1 до 1,4 грамм.

Первоначально были получены довольно большія числа для частичнаго вѣса, доходившія до 2500—2600, съ довольно значительными колебаніями; но затѣмъ было обращено вниманіе, что при продолжительномъ кипяченіи растворъ нитрокрахмала въ ацетонѣ подвергается значительному разложенію и послѣ прибавки въ ацетонъ нитрокрахмала температура даетъ сперва небольшой подъемъ, а если продолжить достаточно долго кипяченіе, она начинаетъ затѣмъ замѣтно падать, а растворъ пріобрѣтаетъ желтую окраску. Такъ, въ одномъ изъ опытовъ, когда къ 25 грамм. ацетона было прибавлено 6 гр. нитрокрахмала, температура чистаго ацетона была 2°,605 (по термометру Бекмана), затѣмъ она поднялась до 2°,705 и послѣ 3-хъ часовъ кипяченія упала до 2°,200.

Такимъ образомъ, отсчетъ въ температурѣ кипѣнія растворовъ необходимо было производить возможно быстрѣе—какъ только получалось полное раствореніе навѣски и затѣмъ послѣ каждаго опыта бралась новая порція свѣжаго ацетона.

Результаты опытовъ, произведенныхъ въ этихъ условіяхъ, для двухъ указанныхъ выше образцовъ нитрокрахмала, таковы:

---

[1]) Physiko-chem. Messungen. Ostwald-Luther. 302.

*

	1 обр.	2 обр.
Навѣски нитрокрахмала	1,3464 гр.—1,274 гр.	1,0147 — 1,1610
Количество ацетона	22 » —21 »	23,15 — 25,73
Повышеніе температуры	0,056 » —0,055 »	0,040 — 0,040
Частичный вѣсъ	1824 — 1842	1829 — 1884

Среднее ариѳметическое изъ полученныхъ частичныхъ вѣсовъ выходитъ равнымъ 1845 грам.; наиболѣе подходящей къ этому числу частичной формулой нитрокрахмала является:

$$C_{36}H_{43}(NO_3)_{17}O_{13} — 1782,$$

которой соотвѣтствуетъ содержаніе азота въ 13,35%.

Разница между опытнымъ и вычисляемымъ частичными вѣсами, равная 63, составляетъ всего 3,5%, что не выходитъ изъ предѣловъ погрѣшностей этихъ опытовъ.

Въ послѣдней работѣ В. Синевскаго [1]) по вопросу о строеніи крахмала, ему придается частичная формула $C_{216}H_{360}O_{180}$. Такимъ образомъ, нужно думать, что при самой нитраціи частица эта распадается на болѣе простыя, чѣмъ и объясняется сравнительно малый частичный вѣсъ нитрокрахмала.

О зависимости скорости кристаллизаціи отъ температуры у веществъ съ значительною скоростью кристаллизаціи.

В. Бородовскаго.

Обширныя работы проф. Г. Таммана и его сотрудниковъ [2]) о зависимости линейной скорости кристаллизаціи (ниже будетъ сокращено: с. к.) отъ температуры привели къ слѣдующимъ результатамъ: у веществъ съ значительною с. к. (больше 3 мм. въ мин.) при переохлажденіяхъ на 15°—20° ниже точки плавленія с. к. приблизительно пропорціональна степени переохлажденія; при дальнѣйшихъ переохлажденіяхъ с. к. остается постоянной, и, наконецъ, при переохлажденіяхъ очень низкихъ с. к. быстро уменьшается. Если на ось абсциссъ нанести переохлажденія и на ось ординатъ с. к. въ мм. въ мин., то получимъ типическую кривую, выражаю-

---

[1]) Lieb. Ann. **324**. (212—68, 201—12).
[2]) Zeit. phys. Ch. **23**, 326; **24**, 152; **26**, 306; **27**, 585.

щую зависимость линейной с. к. отъ измѣненія температуры. Эта кривая состоитъ изъ трехъ, рѣзко обозначенныхъ между собою частей: сначала до 15°—20° переохлажденія сплава кривая поднимается вверхъ (с. к. увеличивается приблизительно пропорціонально степени переохлажденія); затѣмъ ниже 20° — 30° переохлажденія она идетъ параллельно оси температуръ (с. к. не зависитъ отъ переохлажденія), и въ послѣдней своей части кривая быстро падаетъ къ оси температуръ (с. к. вмѣстѣ съ уменьшеніемъ температуры уменьшается).

Таковъ общій видъ кривой зависимости с. к. отъ температуры у веществъ съ значительною с. к. — больше 3 мм. въ мин. [1]).

У веществъ съ незначительною с. к.—меньше 3 мм. въ мин.—вторая часть типической кривой сокращается до точки и въ этомъ случаѣ получается кривая, состоящая только изъ двухъ вѣтвей съ ясно выраженнымъ максимумомъ [2]).

Проф. Тамману удалось замѣтить, что при измѣненіи внутренняго діаметра U-образной стеклянной трубки, въ которой производятъ измѣренія с. к., положеніе максимума относительно оси ординатъ тоже измѣняется. Болѣе подробное изученіе подмѣченной зависимости между положеніемъ максимума с. к. и внутреннимъ діаметромъ трубки проф. Тамманъ предложилъ мнѣ.

Если принять во вниманіе, что при кристаллизаціи освобождается теплота, которая способна поднять температуру сплава на границѣ кристаллизаціи до температуры точки плавленія, и что утекъ теплоты кристаллизаціи зависитъ только отъ разницы температуръ—температуры точки плавленія на границѣ кристаллизаціи и и температуры ванны переохлажденія—, то a priori можно сказать, что съ уменьшеніемъ внутренняго діаметра трубки максимумъ с. к. будетъ передвигаться къ высшимъ температурамъ. Въ самомъ дѣлѣ, представимъ себѣ два переохлажденныхъ столбика жидкости одинаковой высоты, но различнаго діаметра, и допустимъ далѣе, что оба эти столбика закристаллизовались въ одно и то же время; ясно, что притокъ теплоты для каждаго изъ столбиковъ различенъ, и относительная потеря теплоты кристаллизаціи въ единицу времени для болѣе широкаго столбика будетъ меньше, чѣмъ для болѣе узкаго; вслѣдствіе этого при возрастаніи переохлажденія температура на границѣ кристаллизаціи въ болѣе узкой трубкѣ опустится ниже

---

[1]) Zeit. phys. Ch. 26, 306.

[2]) Zeit. phys. Ch. 24, 158; 27, 600.

температуры точки плавленія раньше, чѣмъ въ трубкѣ болѣе широкой, и максимумъ кривой с. к. съ уменьшеніемъ діаметра трубки, такимъ образомъ, передвинется къ высшимъ температурамъ.

Предлагаемая работа имѣла цѣлью экспериментально доказать высказанный выше теоретическій взглядъ.

Измѣренія с. к. производились въ стеклянныхъ U-образныхъ трубкахъ по методу предшественниковъ въ этой области [1]), довольно подробно описанному Богоявленскимъ [2]).

Нѣкоторыя вещества, изслѣдованныя въ настоящей работѣ, какъ паранитрофенилмолочнокислый кетонъ, салипиринъ, обладаютъ сильно выраженной способностью къ самопроизвольной кристаллизаціи: въ разныхъ точкахъ переохлажденнаго сплава появляются ядра, которыя, разростаясь все болѣе и болѣе, скоро обращаютъ весь сплавъ въ кристаллическое состояніе; въ этихъ случаяхъ для каждаго наблюденія приходилось брать очень небольшія длины пути, проходимаго кристаллизаціонной границей, и потому средняя ошибка наблюденія была очень значительная, достигая въ нѣкоторыхъ случаяхъ 8°/₀. Для каждой данной температуры с. к. опредѣлялась отъ 3—5 разъ, не считая двухъ-трехъ предварительныхъ наблюденій.

Температура ванны переохлажденія за все время опредѣленія с. к. измѣнялась очень мало — въ общемъ не болѣе 0,°2 въ ту и другую сторону. Столь ничтожное измѣненіе температуры не вліяетъ на общій результатъ опредѣленій с. к., такъ какъ зависящее отъ этого непостоянства температуры измѣненіе лежитъ въ предѣлахъ ошибки наблюденія. Термометръ, служившій для записыванія температуры ванны переохлажденія, предварительно былъ свѣренъ съ нормальнымъ и ниже будутъ даны температуры въ исправленномъ видѣ.

Сила тяжести, какъ доказано предшествовавшими изслѣдователями, не вліяетъ на с. к., т. е. величина послѣдней не измѣняется, будетъ ли кристаллизація идти сверху внизъ или снизу вверхъ [3]); только у веществъ съ значительною с. к. въ области пропорціональнаго увеличенія с. к. вмѣстѣ съ увеличеніемъ переохлажденія с. к. концентраціонные и тепловые потоки, развивающіеся на границѣ кристаллизаціи, увеличиваютъ или уменьшаютъ, хотя очень мало, величину с. к., смотря по тому, идетъ ли кристаллизація снизу вверхъ или сверху внизъ [4]). Такъ какъ у веществъ съ не-

---

[1]) C. R. 95, 1278; 97, 1298, 1366, 1433; Zeit. phys. Ch. 12, 545;

[2]) Ж. Р. Х. О. 27, 585.

[3]) Zeit. phys. Ch. 24, 152.

[4]) Г. Тамманъ, Ж. Р. Х. О. Выпускъ 4, *1902*.

значительною с. к. тепловые потоки выражены гораздо слабѣе, а концентраціонные потоки, обусловленные присутствіемъ въ сплавѣ постороннихъ примѣсей, у веществъ, почти совершенно чистыхъ, какія были изслѣдованы въ настоящей работѣ, не имѣютъ мѣста, то въ дальнѣйшемъ изложеніи указанія на направленіе кристаллизаціи будутъ опущены.

Какъ извѣстно, малѣйшія примѣси (въ количествѣ даже 0,1%) уже значительно понижаютъ с. к. [1]). Вслѣдствіе этого, критеріемъ высшей степени чистоты вещества, необходимой для изслѣдованія, служило полное или почти полное совпаденіе величинъ с. к. при однихъ и тѣхъ же температурахъ, опредѣляемое послѣ каждой перекристаллизаціи вещества изъ подходящаго растворителя. Общій ходъ очистки вещества былъ таковъ: сначала вещество два или три раза перекристаллизовывали изъ подходящаго растворителя, пока не достигали постоянной, болѣе не повышающейся точки плавленія; затѣмъ вещество два или три раза перекристаллизовывали и послѣ каждой кристаллизаціи опредѣляли величину ея скорости; совпаденіе с. к. послѣ двухъ послѣдовательныхъ перекристаллизацій служило ручательствомъ высшей степени чистоты вещества. Понятно, что и приборы для храненія вещества тщательно оберегались отъ всякой возможности загрязненія. U-образныя стеклянныя трубки до своего наполненія веществомъ нѣсколько разъ промывались хромовой смѣсью, дистиллированной водой, абсолютнымъ спиртомъ и потомъ высушивались. Во все время опредѣленія с. к. оба колѣна U-образной трубки были соединены тонкой резиновой трубочкой во избѣжаніе возможности запыленія сплава.

Положеніе максимума с. к. и его передвиженіе въ зависимости отъ измѣненія внутренняго діаметра U-образной трубки были опредѣлены у слѣдующихъ пяти веществъ: 1) паранитрофенилмолочнокислаго кетона, 2) салипирина, 3) пейцеданина (императорина), 4) форманилида и 5) ортофосфорной кислоты.

I. **Паранитрофенилмолочнокислый кетонъ.** Находившійся въ лабораторіи препаратъ этого вещества имѣлъ точку плавленія 58° [2]). Послѣ двукратной кристаллизаціи изъ спирта точка плаванія поднялась до 61,5° и послѣ третьей перекристаллизаціи не измѣнилась. Въ цѣляхъ дальнѣйшей очистки вещество было перекристаллизовано еще три раза, пока, наконецъ, не получилось совпаденіе величинъ с. к. при однѣхъ и тѣхъ же температурахъ послѣ пятаго и шестого

---

[1]) А. Богоявленскій: Ж. Р. Х. О. 29, 425.

[2]) По Бейльштейну т. пл. 58°, 3, 149.

раза перекристаллизаціи. Результаты опредѣленій с. к. этого вещества въ связи съ его очисткой путемъ кристаллизаціи даны въ слѣдующей (I) таблицѣ, гдѣ въ первомъ вертикальномъ ряду находятся температуры ванны переохлажденія, во второмъ—величина с. к. въ мм. въ мин. вмѣстѣ съ среднею ошибкою наблюденія; всѣ опредѣленія произведены въ одной и той же трубкѣ 1,4 мм. внутренняго діаметра и имѣющей толщину стѣнокъ, равную 1,3 мм.

Т а б л и ц а I.

Послѣ 3-й кристаллизаціи.		Послѣ 4-й кристаллизаціи.		Послѣ 5-й кристаллизаціи.		Послѣ 6-й кристаллизаціи.	
Темп.	С. к.	Темп.	С. к.	Темп.	С. к.	Темп.	С. к.
50°	не кристаллизуется.	50°	не кристаллизуется.	50°	0,72±0,04	50°	0,60±0,01
45°		45°		47°	1,38±0,04	45°	1,53±0,05
40°	0,56±0,02	40°	0,57±0,03	45°	1,53±0,04	40°	1,52±0,04
37°,5	0,57±0,02	37°,5	0,92±0,08	26°,5	1,25±0,05	35°,5	1,41±0,06
33°,5	0,48±0,02	33°,5	1,40±0,05	20°	0,85±0,05	26°,5	1,30±0,00
31°	0,42±0,02	31°	1,34±0,04	16°	0,77+0,04	20°	0,87±0,08
		26°,5	1,32±0,02	11°	0,38±0,01	15°,5	0,77±0,01
		23°	1,11±0,02				
		20°	0,83±0,03				

Данныя вышеприведенной таблицы графически изображены на діаграммѣ (рис. 1), гдѣ на оси абсциссъ нанесены температуры ванны, а на оси ординатъ с. к. въ мм. въ мин.

Изъ хода кривыхъ на діаграммѣ видно, что въ присутствіи самыхъ незначительныхъ примѣсей, уже не обнаруживаемыхъ измѣненіемъ точки плавленія вещества, с. к. значительно уменьшается и максимумъ ея отодвигается къ температурамъ низшимъ. Если послѣ 6 раза перекристаллизаціи величину с. к. примемъ за истинную, то послѣ 3 раза кристаллизаціи величина ея меньше на 63%, послѣ 4—на 40% и послѣ 5-го на 6%. С. к. послѣ 5-го и 6-го раза перекристаллизаціи различаются между собою на такую величину, которая лежитъ въ предѣлахъ погрѣшности наблюденія. Изъ діаграммы видно также и то, что примѣси оказываютъ свое наибольшее вліяніе на положеніе поднимающейся части кривой; положеніе падающей части кривой мало измѣняется, максимумъ с. к. съ

33,5° (послѣ 4-ой кристаллизаціи) передвинулся къ 45° (послѣ 5-ой и 6-ой кристаллизаціи). Кривыя зависимости с. к. этого вещества составлены какъ бы изъ отдѣльныхъ отрѣзковъ; на діаграммѣ (рис. 1) видны три изгиба: одинъ—при 26,5°, другой—при 20° и третій при 15°. Эти изгибы указываютъ на полиморфизмъ изслѣдуемаго вещества; до 26,5° опредѣленія с. к. относятся къ одному роду кристалловъ (бѣлыхъ), наиболѣе устойчивыхъ въ температурномъ интервалѣ отъ 61,5°—26,5° и ниже 26,5° опредѣленія с. к. относятся

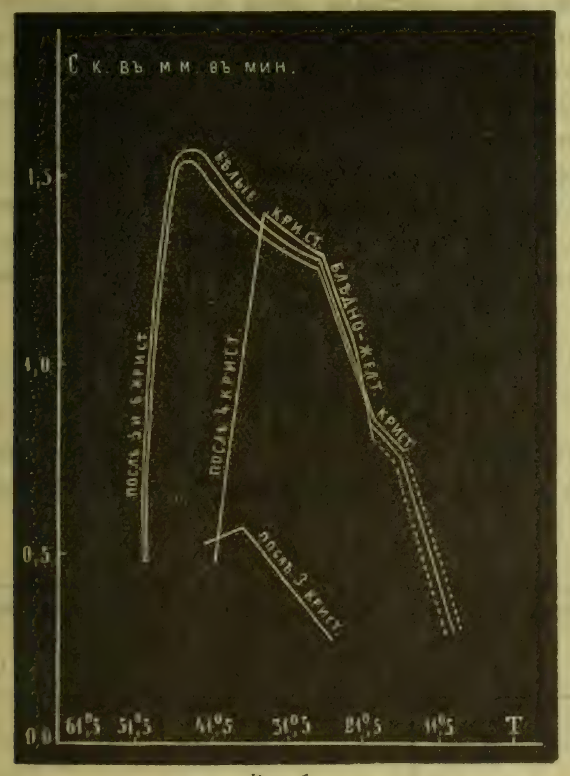


Рис. 1.

уже къ другому роду кристалловъ (блѣдно-желтыхъ); что касается двухъ другихъ модификацій (отъ 20°—15° и отъ 15°—11°), то объ ихъ существованіи можно лишь предполагать, потому что болѣе тщательному изученію кривой с. к. въ этомъ интервалѣ температуръ (отъ 20°—11°) препятствовала самопроизвольная кристаллизація вещества.

При разныхъ температурахъ были наблюдены слѣдующія явленія, относящіяся къ формѣ и образованію кристалловъ: при 50° кристаллы наростаютъ неправильно, спирально, главнымъ образомъ

около стѣнокъ трубки; въ высшей степени прозрачны, такъ что кристаллизаціонную границу трудно отличить отъ сплава; при 45° (16,5° переохлажденія) кристаллизаціонная граница ровная, отчетливая поверхность ея зубчатая. Чѣмъ ниже переохлажденіе, тѣмъ кристаллическая масса становится плотнѣе, граница кристаллизаціи выступаетъ рѣзче и ея зубчатое строеніе можно видѣть только въ лупу съ сильнымъ увеличеніемъ; при 26,5° наблюдались одновременно двѣ модификаціи кристалловъ, различныхъ между собою и по внѣшнему виду—кристаллы одной изъ нихъ бѣлые и второй—блѣдножелтые; кристаллы второй модификаціи ростутъ медленнѣе. До 40° примѣнялась прививка сплава, ниже 40° кристаллизація начиналась самопроизвольно; при 20° лежитъ максимумъ образованія кристаллическихъ ядеръ.

Полученный послѣ шестикратной кристаллизаціи препаратъ даннаго вещества былъ употребленъ для изслѣдованія измѣненія максимума с. к. въ зависимости отъ измѣненія внутренняго діаметра трубки. Опредѣленія с. к. при разныхъ температурахъ были произведены въ трехъ трубкахъ слѣдующихъ размѣровъ:

трубка № 1 внутренній діаметръ 1,4 мм., толщина стѣнокъ 1,3 мм.
» № 2 » » 1,1 » » » 0,8 »
» № 3 » » 0,6 » » » 1,7 »

Въ помѣщенной ниже таблицѣ (II) даны с. к. при разныхъ температурахъ ванны переохлажденія для каждой изъ указанной выше трубокъ.

Т а б л и ц а II.

Трубка № 1.		Трубка № 2.		Трубка № 3.	
Температура.	С. к.	Температура.	С. к.	Температура.	С. к.
50°	0,60 ± 0,01	50°	0,80 ± 0,04	50°	0,77 ± 0,09
45°	1,53 ± 0,05	47°	1,48 ± 0,01	47°	1,37 ± 0,09
40°	1,52 ± 0,04	45°	1,49 ± 0,03	45°	1,31 ± 0,04
37°,5	1,45 ± 0,08	40°	1,40 ± 0,02	40°	1,26 ± 0,08
35°,5	1,41 ± 0,07	35°	1,34 ± 0,02	35°	1,20 ± 0,02
26°,5	1,30 ± 0,00	30°	1,04 ± 0,02	20°	0,66 ± 0,02
20°	0,87 ± 0,08	20°	0,54 ± 0,02		
15°,5	0,77 ± 0,01				

Тѣ же самыя данныя измѣненія максимума с. к. въ зависимости отъ измѣненія внутренняго діаметра трубки графически изображены на діаграммѣ—рис. 2. Изъ хода кривыхъ на діаграммѣ видно, что при уменьшенія діаметра трубки въ 2,3 раза (съ 1,6 мм. до 0,6 мм.) максимумъ с. к. передвинулся къ оси ординатъ на 4° ближе (въ трубкѣ № 1 онъ лежитъ при 43° и въ трубкѣ № 3 при 47°). Кромѣ того и ордината максимума уменьшилась почти на 10% (въ трубкѣ

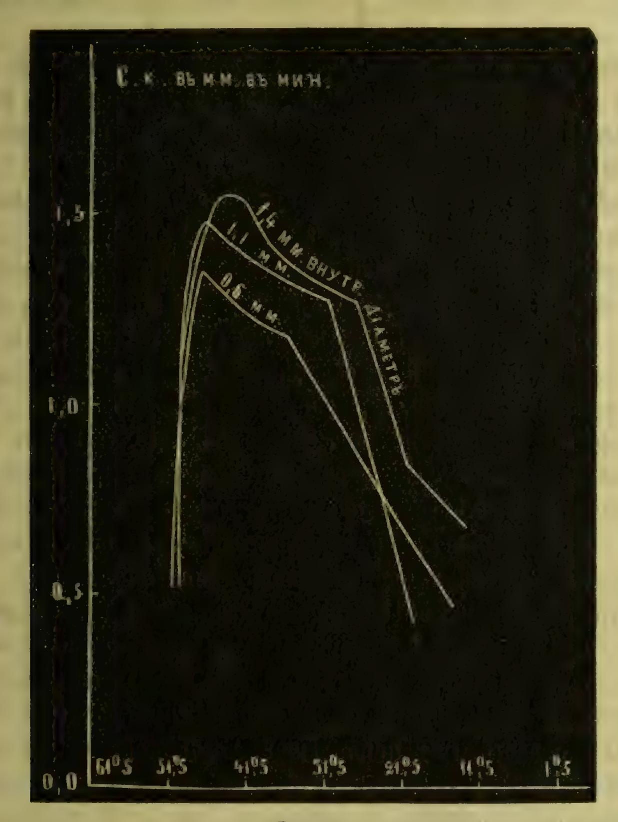


Рис. 2.

№ 1 максимумъ с. к. равняется 1,53 мм. и въ трубкѣ № 3 1,37 мм.). Изгибы кривыхъ с. к. на этой діаграммѣ выступаютъ такъ же отчетливо, какъ и на предыдущей.

Это вещество обладаетъ свѣточувствительностью; въ соприкосновеніи съ воздухомъ отчасти разлагается и, вслѣдствіе этого, съ теченіемъ времени величина с. к. въ одной и той же трубкѣ быстро уменьшается, какъ видно изъ слѣдующей таблицы (III).

Таблица III.

26-го августа.		27-го августа.	30-го августа.
Температура.	С. к.	С. к.	С. к.
45°	1,53 ± 0,03	1,41 ± 0,03	0,84 ± 0,05
20°	0,85 ± 0,05	0,73 ± 0,01	0,44 ± 0,03

Такимъ образомъ с. к. черезъ день уменьшилась на 7% въ сравненiи съ своей начальной скоростью и черезъ три дня на 45%.

II. Салипиринъ. Препаратъ этого вещества, полученный отъ Мерка (Salipyrin «Riedel»), имѣлъ точку плавленiя 91,5° [1]). Послѣ двукратной кристаллизацiи изъ спирта точка плавленiя поднялась до 91,8° и послѣ третьей кристаллизацiи не измѣнилась.

При опредѣленiи с. к. были наблюдены слѣдующiя явленiя относительно формы и образованiя кристалловъ. При очень незначительныхъ переохлажденiяхъ сплава (на 10°—15° ниже точки плавленiя) образуются очень прозрачные, едва замѣтные въ очень узкихъ трубкахъ кристаллы, спирально вьющiеся по стѣнкамъ трубки; при 60° кристаллическая масса плотнѣе, матоваго вида, и въ сплавѣ самопроизвольно появляются ядра. Впослѣдствiе при болѣе тщательномъ изученiи оказалось, что въ предѣлахъ температуры 60°—70° одновременно образовывались и росли кристаллы двухъ модификацiй салипирина, мало отличимые въ этой области температуръ по своему внѣшнему виду, но очень различные по величинѣ с. к. Такъ какъ при зараженiи сплава всегда образовывались кристаллы I модификацiи (т. пл. 91,8°), то для опредѣленiя с. к. кристалловъ II модификацiи (т. пл. 86,3°) при разныхъ температурахъ внѣ области ихъ наибольшей устойчивости, употреблялся слѣдующiй прiемъ: U-образная трубка со сплавомъ вносилась въ ванну около 65° и сплавъ выдерживали при этой температурѣ до тѣхъ поръ, пока въ какой-либо его точкѣ не появлялись самопроизвольно ядра, принадлежащiя II модификацiи, какъ на это указывали непосредственныя опредѣленiя с. к. при этой температурѣ. Послѣ этого температура ванны быстро измѣнялась до той, при которой нужно было опредѣлять величину с. к. Въ предѣлахъ температуры отъ 60°—70° нѣсколько разъ наблюдался внезапный переходъ кристалловъ I модификацiи въ кристаллы 2 модификацiи; внѣшнiй видъ кристалловъ при этомъ нисколько не измѣнялся и

[1]) Jahrber. *(1890)* 63, I, 1111, т. пл. 91,5°.

только по опредѣленію с. к. можно было судить о происшедшемъ превращеніи. Напримѣръ, при 70° одно начальное наблюденіе дало величину с. к. 1,61 мм., а непосредственно слѣдующія за ними четыре наблюденія дали величину 2,54 мм. Ниже 60° и внѣшній видъ тѣхъ и другихъ кристалловъ тоже различенъ: при 50° кристаллы I модификаціи менѣе прозрачны, чѣмъ кристаллы II модификаціи. Опредѣленіе точки плавленія кристалловъ II модификаціи удалось достигнуть слѣдующимъ образомъ. Нѣсколько кристалловъ салипирина, расплавленные между двумя объективными стеклами и потомъ зараженные, быстро вносились въ воздушную ванну 65°; при этой температурѣ, конечно, самопроизвольно образовались и росли ядра II модификаціи, отъ которыхъ кристаллизація шла гораздо быстрѣе, нежели отъ начальнаго центра прививки. Когда весь сплавъ затвердѣвалъ, всю ванну быстро нагрѣвали и оказывалось, что быстрѣе ростущіе кристаллы (II модификаціи) всякій разъ плавились при 86,3° (три опредѣленія) и медленнѣе ростущіе при 91,8° (I модификація).

Для изученія передвиженія максимума с. к. въ зависимости отъ измѣненія діаметра трубки были испробованы трубки различныхъ діаметровъ:

трубки	№ 1	внутренній діаметръ 4,0 мм.,	толщина стѣнокъ	1,2 мм.
»	№ 2	» » 0,8 »	» »	0,7 »
»	№ 3	» » 0,6 »	» »	1,6 »
»	№ 4	» » 0,2 »	» »	2,0 »

Т а б л и ц а IV.

I модификація (т. пл. 91°,8).

Трубка № 1.		Трубка № 2.		Трубка № 3.		Трубка № 4.	
Темп.	С. к.	Темп.	С. к.	Темп.	С. к.	Темп.	С. к.
75°	1,63±0,07	80°	1,35±0,03	80°	1,18±0,01	79°	1,15±0,01
63°,5	1,76±0,04	70°	1,64±0,01	75°	1,32±0,05	69°	1,22±0,07
60°	1,83±0,02	60°	1,67±0,02	70°	1,38±0,04	65°	1,18±0,04
50°	1,72±0,06			65°	1,31±0,00	20°	0,02±0,00
				49°,5	0,69±0,01		
II модификація (т. пл. 86°,3).							
80°	1,32±0,04	80°	1,42±0,03			69°	2,33±0,07
70°	2,75±0,02	70°	2,54±0,04	70°	2,35±0,09	62°,5	2,24±0,04
60°	2,97±0,04	60°	2,71±0,05	60°,5	2,13±0,02	45°	1,86±0,03
50°	2,77±0,06	50°	2,45±0,06				

Графическое изображенie результатовъ опредѣленія с. к. салипирина въ трубкахъ различныхъ діаметровъ находится на діаграммѣ рис. 3, гдѣ на ось абсциссъ нанесены температуры ванны переохлажденія какъ I. такъ и II модификаціи. Кривая с. к. II модификаціи салипирина для трубки № 3 не помѣщена, такъ какъ въ данномъ случаѣ с. к. опредѣлена только при двухъ температурахъ.

Изъ хода кривыхъ на діаграммѣ видно, что максимумъ с. к. I и II модификаціи въ трубкахъ болѣе узкихъ лежитъ при болѣе

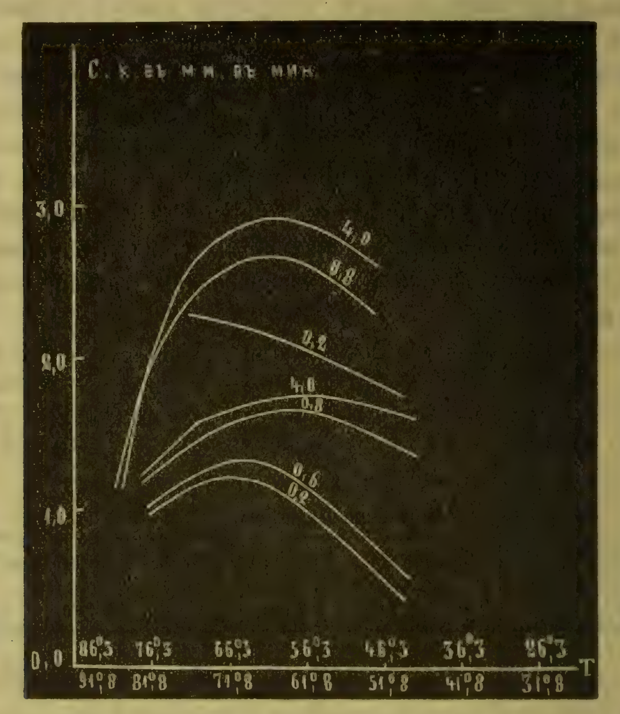


Рис. 3.

высокихъ температурахъ, чѣмъ въ трубкахъ болѣе широкихъ. Такъ, въ трубкѣ № 1 максимумъ с. к. I модификаціи лежитъ при 60°, а въ трубкѣ № 4 онъ лежитъ при 73°, т. е. передвинулся къ высшимъ температурамъ на 13°. То же самое можно сказать и о II модификаціи: въ трубкѣ № 1 максимумъ с. к. этой модификаціи лежитъ при 60°, а въ трубкѣ № 4 при 69° и, можетъ быть, еще даже выше, такъ какъ прозрачность кристалловъ въ такой узкой трубкѣ, какъ трубка № 4, препятствовала различать кристаллизаціонную

границу, и кривая выше 69° не прослѣжена; въ этомъ случаѣ передвиженіе максимума къ высшимъ температурамъ равно, по меньшей мѣрѣ, 9°. Кромѣ этого, на діаграммѣ видно, что и абсолютная величина с. к. при уменьшеніи діаметра трубки тоже уменьшается: для I модификаціи это уменьшеніе, при сравненіи самой широкой и самой узкой трубки, равно 43%, для II модификаціи — 21%. Легко замѣтить, что при уменьшеніи ширины трубокъ въ 5 разъ (съ 4,0 мм. до 0,8 мм.) положеніе максимума почти не измѣняется и величина с. к. уменьшается лишь на 9% въ томъ и другомъ случаѣ; но послѣдующее уменьшеніе діаметра трубки въ 4 раза (съ 0,8 до 0,2 мм.) сильно вліяетъ на положеніе максимума, отодвигая его къ высшимъ температурамъ, и величина с. к. понижается такъ: для I модификаціи на 37% и для II на 17%.

III. Пейцеданинъ (императоринъ). Имѣвшееся въ распоряженіи незначительное количество этого вещества не позволяло очистить его такъ же хорошо, какъ и два предъидущія. Препаратъ имѣлъ точку плавленія 75° [1]).

Трубка	№ 1	внутренній	діаметръ	2,7 мм.	толщина стѣнокъ	0,5 мм.
»	№ 2	»	»	0,2 »	» »	2,0 »

Кромѣ того, въ одну вѣтвь U-образной трубки № 2 помѣщена была платиновая проволока 0,05 мм. діаметра для того, чтобы ускорить утекъ теплоты кристаллизаціи, выдѣляющейся на границѣ затвердѣванія сплава. Сплавъ все время хорошо переохлаждался и только при 40° начали появляться ядра; при 20° лежитъ максимумъ образованія кристаллическихъ ядеръ и с. к. при этой температурѣ и ниже измѣрить нельзя. (По изслѣдованію проф. Таммана, при 50° и 20° въ теченіе 1 минуты у этого вещества ядеръ не появлялось [2]). При значительныхъ переохлажденіяхъ пейцеданина образуются очень прозрачные кристаллы; при 70° поверхность кристаллизаціонной границы очень неровная,—образующіяся нити вьются спирально около стѣнокъ трубки; при 65° граница рѣзкая, наростаніе правильное; при 60° образуется менискъ, выпуклый въ сторону жидкости.

Въ слѣдующей таблицѣ (V) даны результаты опредѣленія с. к. пейцеданина.

---

[1]) По Бейльштейну: точка плавленія—76° (Hent); плавится при 81° — 82° и послѣ затвердѣванія, снова при 74°—76° (Hlasiwetz) 3, 640.

[2]) Zeit. phys. Ch. 25, 476.

Таблица V.

Трубка № 1.		Трубка № 2.			
		Сплавъ безъ платиновой проволоки.		Сплавъ съ платиновой проволокой.	
Темпер.	С. к.	Темпер.	С. к.	Темпер.	С. к.
70°	0,78 ± 0,01	70°	0,58 ± 0,02		
65°	1,21 ± 0,03	67°	1,18 ± 0,02	67°,5	1,06 ± 0,02
62°,5	1,41 ± 0,01	65°	1,13 ± 0,00	64°,5	0,93 ± 0,00
60°	1,27 ± 0,05	62°,5	1,05 ± 0,00	60°	0,84 ± 0,00
55°	0,80 ± 0,00			50°	0,61 ± 0,00

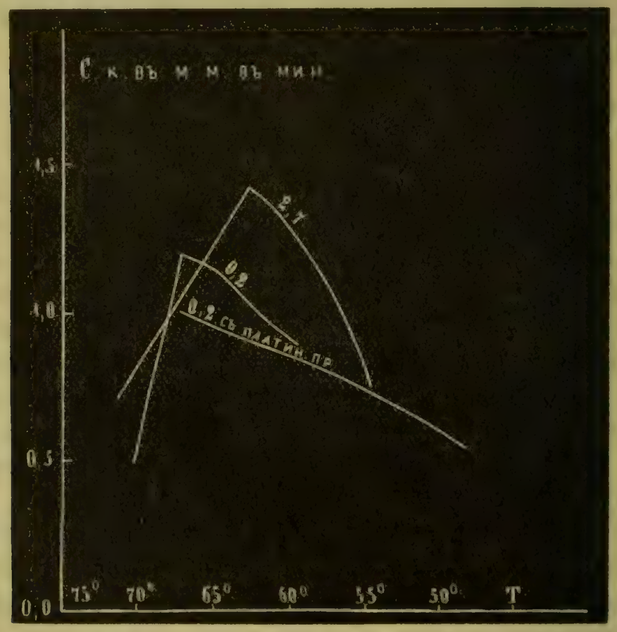


Рис. 4.

Графическое изображенiе результатовъ вышеприведенной таблицы находится на дiаграммѣ—рис. 4. Изъ хода кривыхъ на этой дiаграммѣ видно, что съ уменьшенiемъ внутренняго дiаметра трубки максимумъ с. к. передвигается къ высшимъ температурамъ и его ордината понижается. Въ трубкѣ № 1 максимумъ с. к. лежитъ

при 62,5°, въ трубкѣ № 2 (безъ вложенной въ сплавъ платиновой проволоки) при 67°, передвиженіе равно 4,5°; въ присутствіи платиновой проволоки максимумъ с. к. несомнѣнно лежитъ при температурахъ, болѣе высшихъ, но прозрачность кристалловъ не позволяетъ прослѣдить кривую выше 67,5°. При уменьшеніи діаметра трубки въ 14 разъ (съ 2,7 мм. до 0,2 мм.) ордината максимума уменьшается на 16% и въ присутствіи платиновой проволоки на 25%.

IV. **Форманилидъ.** Препаратъ имѣлъ точку плавленія 46° [1]). Сплавъ все время позволялъ хорошо переохлаждаться и потому все время примѣнялась прививка сплава. При 10° переохлажденія кристаллическая масса плотная, граница почти ровная, вещество послѣ затвердѣванія отстаетъ отъ стѣнокъ трубки. Для предѣленія с. к. были взяты двѣ трубки;

Трубка № 1 внутренній діаметръ 4,0 мм. толщина стѣнокъ 1,2 мм.
» № 2 » » 2,0 » » » 1,0 »

Въ слѣдующей таблицѣ (V) даны результаты измѣреній с. к. въ обѣихъ трубкахъ.

Таблица VI.

Трубка № 1.		Трубка № 2.	
Температура.	С. к.	Температура.	С. к.
40°	0,65 ± 0,01	40°	0,69 ± 0,00
35°	0,95 ± 0,01	35°	0,94 ± 0,00
31°	1,06 ± 0,00	31°,5	1,01 ± 0,00
27°	1,09 ± 0,01	27°,5	1,00 ± 0,00
23°	1,03 ± 0,01	25°	0,99 ± 0,00
15°	0,83 ± 0,00	15°	0,71 ± 0,00

Графическое изображеніе данныхъ таблицы VI находится на діаграммѣ — рис. 5. Изъ хода кривыхъ на этой діаграммѣ видно, что и въ этомъ случаѣ съ уменьшеніемъ діаметра трубки въ 2 раза (съ 4,0 — 2,0 мм.) максимумъ с. к. передвинулся на 4,5° къ высшимъ температурамъ и ордината максимума въ трубкѣ № 2 умень-

[1]) По Бейльштейну: т. пл. 46°; 2, 358.

шилась на 7%. Мѣдная проволока, вложенная внутрь № 2, очень мало измѣнила положеніе максимума с. к.; тѣмъ не менѣе можно положительно утверждать, что въ области пропорціональнаго увеличенія с. к. съ переохлажденіемъ величина ея превышается въ присутствіи мѣдной проволоки; на падающей вѣтви кривой с. к. величина ея, въ присутствіи мѣдной проволоки, наоборотъ, понижается.

V. Ортофосфорная кислота. Препаратъ этого вещества имѣлъ точку плавленія 36,6°. При многократныхъ опредѣленіяхъ с. к. при 19° оказалось, что для этой температуры существуютъ двѣ различныя величины с. к. Болѣе подробное изслѣдованіе установило

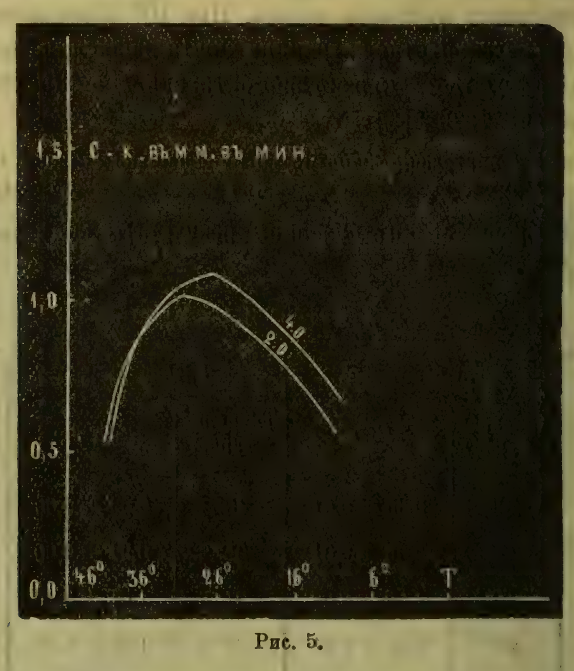


Рис. 5.

диморфизмъ этого вещества: при медленномъ повышеніи температуры ванны вмѣстѣ съ закристаллизовавшимся при 19° сплавомъ, можно было наблюдать, что прозрачные кристаллы плавятся при 36,5° и молочнобѣлые при 41°. Отсюда легко понять то разногласіе въ опредѣленіяхъ точки плавленія ортофосфорной кислоты, какое существуетъ между показаніями Бертело и І. Томсона: ясно, что точка плавленія, данная Бертело—41,75°—относится къ кристалламъ I модификаціи, а точка плавленія, данная І. Томсономъ—36,6°, къ кри-

[1]) Landolt Börnstein, Tabellen, 152.
[2]) Therm. Unters. 2, 210.

сталламъ I модификаціи. I модификація при низшихъ температурахъ очень неустойчива и быстро переходитъ во II.

Ниже даны с. к. ортофосфорной кислоты въ трубкѣ 2,0 мм. внутренняго діаметра и толщина стѣнокъ 1,0 мм.

Таблица VII.

II модификація (36°,6).

Температура.	С. к.
19°	0,22 ± 0,01
14°	0,76 ± 0,02
12°	1,09 ± 0,02
9°	0,80 ± 0,00
0°	0,46 ± 0,00

Максимумъ лежитъ при 12° — на 24,6° ниже точки плавленія II модификаціи.

Поучительнымъ является разсмотрѣніе формы кристаллизаціонной границы въ присутствіи мѣдной проволоки. На рис. 6 представлены четыре рисунка, изображающіе въ продольномъ сѣченіи форму кристаллизаціонной границы безъ проволоки *A* и *B* и въ присутствіи проволоки *A'* и *B'*. Въ отсутствіи проволоки на поднимающейся вѣтви кривой с. к. кристаллы сильнѣе развиваются по стѣнкамъ трубки, такъ какъ на периферическихъ частяхъ трубки утекъ теплоты кристаллизаціи больше, нежели въ центральныхъ частяхъ, и потому получается менискъ, вогнутый въ сторону переохлажденной жидкости *A*. Если же идетъ кристаллизація при температурахъ ванны, соотвѣтствующихъ падающей вѣтви кривой с. к., то получается форма мениска, обратная предыдущей: менискъ будетъ выпуклымъ въ сторону сплава,

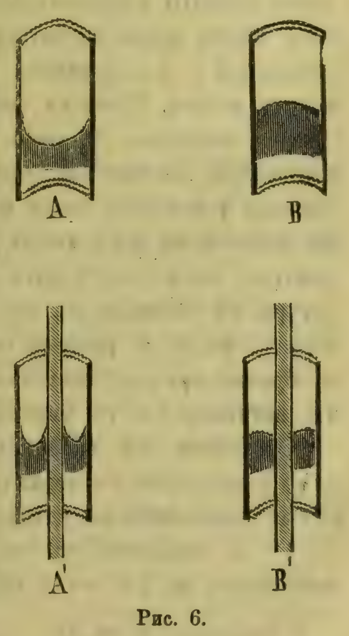


Рис. 6.

такъ какъ въ центральныхъ частяхъ трубка, вслѣдствіи меньшаго утека теплоты кристаллизаціи, температура будетъ выше, чѣмъ въ периферическихъ — *B*. Введеніе мѣдной проволоки въ переохлажденную жидкость въ моментъ кристаллизаціи спобствуетъ большему утеку теплоты въ центральныхъ частяхъ, чѣмъ въ периферическихъ, и на поднимающейся вѣтви кривой с. к. кристаллы скорѣе разовьются около проволоки, — получится менискъ, представленный на рисункѣ *A'*. При температурахъ, соотвѣтствующихъ падающей вѣтви кривой с. к., получится менискъ *B'*. При температурѣ, соотвѣтствующей максимуму с. к., образуется плоскій менискъ. Эти формы мениска явственно замѣтны въ широкихъ трубкахъ (около 40 мм. внутренняго діаметра) и едва уловимы въ болѣе узкихъ.

Какъ извѣстно, [1]) до сихъ поръ найдена температура, соотвѣтствующая только одному значенію с. к., а именно, значенію постоянной максимальной с. к., всѣ же другія значенія с. к. относятся къ температурамъ неизвѣстнымъ. (На падающей вѣтви кривой с. к. температура на границѣ кристаллизаціи выше, чѣмъ температура ванны переохлажденія; на поднимающейся кривой с. к. температура на границѣ кристаллизаціи равна температурѣ точки плавленія, но утекъ теплоты кристаллизаціи происходитъ слишкомъ медленно для того, чтобы могла развиться скорость до значенія постоянной максимальной с. к.) Истинной зависимости с. к. отъ температуры установить нельзя. Попытки связать зависимость с. к. съ другими свойствами вещества, въ свою очередь, зависящими отъ температуры, напримѣръ, вязкостью, приняты быть не могутъ. Уильсонъ [2]) пытался установить связь между с. к. и вязкостью; эти попытки заключаютъ въ себѣ много условнаго; при этомъ, прежде всего, непонятно, какъ могутъ дать истинную зависимость с. к. отъ температуры тѣ значенія, съ которыми оперируетъ Уильсонъ. Онъ находитъ, что с. к. растетъ прямо пропорціонально переохлажденію и обратно пропорціонально вязкости, между тѣмъ какъ опытъ учитъ, что истинная с. к. съ уменьшеніемъ температуры не увеличивается.

Обозрѣвая всѣ найденные до сихъ поръ результаты измѣреній с. к. у веществъ съ незначительною с. к. и сравнивая ихъ между собою, приходимъ къ слѣдующимъ выводамъ.

1) У веществъ съ незначительною с. к. кривая с. к. имѣетъ максимумъ: до 15° — 20° она поднимается приблизительно пропор-

[1]) Zeit. phys. Ch. **24**, 152.

[2]) Philosophical Magaz. [5], 50, 238; *1900*.

ціонально степени переохлажденія, достигаетъ нѣкоторой точки и падаетъ при дальнѣйшемъ переохлажденіи.

2) Максимумъ с. к. у различныхъ веществъ при измѣреніи с. к. въ трубкахъ, очень мало отличающихся по своему внутреннему діаметру, лежитъ въ очень ограниченномъ температурномъ интервалѣ между 15°—20° переохлажденія ниже точки плавленія. Исключеніе составляетъ I модификація салипирина, какъ это видно изъ слѣдующей таблицы:

Таблица VIII.

	Переохлажденіе, соотвѣтствующее максимуму с. к.	Средняя с. к. въ мм. въ минутахъ.	Внутренній діаметръ трубки.
Паранитрофенилмолочнокислый кетонъ	16°,5	1,53	1,4
Салипиринъ I	31°,8	1,83	4,0
» II	16°,3	2,97	4,0
Пейцеданинъ	14°,5	1,41	2,7
Форманилидъ	19°,5	1,09	4,0
Ортофосфорная кислота . .	24°,6	1,09	2,0

3) Прямыя наблюденія и изученіе формы мениска указываютъ на то, что до достиженія максимума с. к. часть переохлажденной жидкости въ моментъ кристаллизаціи сплава остается между кристаллами, какъ таковая. По достиженіи максимума с. к. сплавъ кристаллизуется вполнѣ или почти вполнѣ. Максимумъ с. к. у веществъ съ незначительной с. к. соотвѣтствуетъ горизонтальной части кривой у веществъ съ значительной с. к. [2]).

4) Примѣси понижаютъ с. к. Вліяніе примѣсей на величину с. к. сильнѣе сказывается въ поднимающейся вѣтви кривой с. к,, чѣмъ въ падающей.

5) Съ уменьшеніемъ внутренняго діаметра трубки уменьшается вліяніе теплоты кристаллизаціи на с. к. и максимумъ с. к. поэтому передвигается къ высшимъ температурамъ.

[1]) Богоявленскій: Ж. Р. Х. О. 29, 441.

[2]) Г. Тамманъ Ж. Р. Х. О. 34 (*1902*) 4, 143.

6) Если у какого-либо сплава во время его кристаллизаціи теплота кристаллизаціи будетъ изотермически удалена, то линейная с. к. вмѣстѣ съ уменьшеніемъ температуры будетъ уменьшаться при самыхъ незначительныхъ переохлажденіяхъ вещества ниже точки его плавленія: линейная с. к. такимъ образомъ будетъ измѣняться съ температурой по общему закону зависимости скоростей всякихъ превращеній отъ температуры.

Господину проф. доктору Г. Тамману, подъ руководствомъ котораго выполнена настоящая работа, приношу свою глубокую благодарность.

Юрьевъ, декабря 1902 г.

Изъ химической лабораторіи Новороссійскаго Университета.

Къ характеристикѣ циклическихъ кетоновъ [1]).

П. Петренко-Критченко и Е. Ельчанинова.

Недавнимъ изслѣдованіемъ одного изъ насъ совмѣстно съ Лордкипанидзе [2]) было показано, что взаимодѣйствіе кетоновъ съ фенилгидразиномъ и гидроксиламиномъ подчиняется тѣмъ же правильностямъ, какія открыты Н. А. Меншуткинымъ для типическихъ реакцій спиртовъ и аминовъ съ открытой цѣпью.

Сравненіе скоростей реакцій шестичленныхъ циклическихъ кетоновъ съ соотвѣтствующими жирными кетонами констатировало, что при замыканіи кольца имѣетъ мѣсто значительное повышеніе реакціонной способности. Это интересное явленіе давно уже теоретически объяснено однимъ изъ насъ, исходя изъ положенія, что при образованіи кольца часть атомовъ уходитъ изъ сферы взаимодѣйствія и не оказываетъ того замедляющаго вліянія, какое они проявляютъ въ открытой цѣпи. Не можемъ не отмѣтить, что только-что приведенное положеніе о вліяніи циклической связи шестичленныхъ колецъ находитъ подтвержденіе въ работахъ Н. Меншуткина и даже внесено имъ въ учебникъ органической химіи [3]).

---

[1]) Работа была доложена на XI съѣздѣ Естествоиспытателей и Врачей 24-го декабря 1901 г. въ С.-Петербургѣ.

[2]) Ж. Р. Х. О. 33, 432.

[3]) Лекціи орган. химіи, 4-ое изд., 337.

Въ то время какъ въ одной изъ первыхъ своихъ статей по этому вопросу Н. Меншуткинъ писалъ, что образованіе гексаметиленнаго кольца изъ открытой цѣпи происходитъ «безъ потери скорости»[1]), въ работѣ текущаго года онъ очевидно присоединяется къ нашему взгляду, такъ какъ, обсуждая большую реакціонную способность пиперидина, говоритъ «невольно напрашивается мысль приписать выдающуюся величину этой константы вліянію кольчатаго строенія»[2]).

Нѣкоторое подтвержденіе наше правило находитъ и въ изслѣдованіи Кауффмана[3]), которое касается другой области—свѣченія кетоновъ подъ вліяніемъ токовъ Тесла.

Желая подвергнуть наше правило дальнѣйшей опытной провѣркѣ, мы, прежде всего, позаботились о возможной очисткѣ спирта, который служилъ растворителемъ при измѣреніяхъ. Послѣ многихъ неудачныхъ пробъ наиболѣе удобнымъ оказалось очищать спиртъ перегонкой съ большимъ хорошимъ дефлегматоромъ. Если отбросить около $^1/_3$ перваго перегона хорошаго фабричнаго спирта, то остатокъ содержитъ только самые ничтожные слѣды алдегида и даетъ ошибку при опредѣленіи скорости взаимодѣйствія съ фенилгидразиномъ не болѣе нѣсколькихъ десятыхъ долей процента. Тѣмъ не менѣе нужно замѣтить, что при работахъ со спиртомъ различнаго приготовленія получаются колебанія скоростей одного и того же кетона, достигающія нѣсколькихъ процентовъ. Поэтому мы подчеркиваемъ, что сравненіе скоростей нужно производить съ однимъ и тѣмъ же спиртомъ.

Прежнія измѣренія сдѣланы со спиртомъ болѣе плохого достоинства, поэтому всѣ они повторены заново и мы замѣняемъ наши первыя данныя нижесообщаемыми, болѣе точными, новыми. Всѣ сдѣланные раньше выводы остаются въ полной силѣ, мѣняются только сами числа. Прежде всего нужно замѣтить, что наши опыты установили, что взаимодѣйствіе фенилгидразина съ кетонами въ водноспиртовомъ растворѣ принадлежитъ къ практически необратимымъ реакціямъ. Это показываютъ опыты дѣйствія воды на фенилгидразоны.

При часовомъ стояніи $^1/_{100}$ нормальнаго раствора фенилгидразоновъ въ $50^0/_0$ спиртѣ нельзя констатировать сколько-нибудь замѣтныхъ количествъ фенилгидразина, какъ продукта дѣйствія воды. Въ пользу практической необратимости этой реакціи говоритъ также

[1]) Ж. Р. Х. О. 30, 433.
[2]) Ж. Р. Х. О. 34, 416.
[3]) Berl. Ber. 35, 481.

и то, что константы скорости взаимодѣйствія фенилгидразина съ кетонами остаются довольно постоянными.

Опредѣленіе константъ производилось по общеизвѣстной формулѣ реакціи второго порядка $\frac{X}{(A-x)t} = AK$ и привело къ слѣдующимъ результатамъ:

	t	x	Ak
Ацетонъ			
	19′	24,1%	0,0166
	34′	34,6	0,0158
	53′	45,2	0,0156
	70′	54	0,0168
Метилгексилкетонъ.	t	x	Ak
	30′	17%	0,0068
	45′	25	0,0074
	60′	27	0,0062
Диэтилкетонъ	t	x	Ak
	30′	7%	0,0025
	42′	8	0,0021
	60′	13	0,0024

Мы не сдѣлали измѣренія константъ скоростей всѣхъ изученныхъ нами кетоновъ только потому, что необратимость реакціи выяснилась только къ концу нашего изслѣдованія, но мы думаемъ, что и данныя часовой скорости въ виду необратимости реакціи также характерны для кетоновъ и могутъ служить удобнымъ матеріаломъ для сравненій.

Какъ и прежде, опыты производились въ 50% спиртѣ; концентрація растворовъ была такова, что по сливаніи получается $^1/_{100}$ нормальнаго раствора, какъ по отношенію къ фенилгидразину, такъ и по отношенію къ кетонамъ. Температура опытовъ 25°.

Изслѣдованіе привело къ слѣдующимъ часовымъ скоростямъ взаимодѣйствія, выраженнымъ въ процентахъ:

$CH_3-CO-CH_3$. 51%
$CH_3-CO-CH_2CH_3$ . . . . 38,1 »
$CH_3-CO.CH_2CH_2.CH_3$ . . . . 27 »
$CH_3-CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2CH_3$ . . . . . 25,7 »
$CH_3.CO-CH\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$ . . . . 15,6 »
$CH_3-CO-C{\equiv}(CH_3)_3$ . . . . 3,6 »
$C_2H_5-CO-C_2H_5$. . . . . 12,4 »
$C_2H_5-CO-C_3H_7$ . . . . 10 »
$C_3H_7-CO-C_3H_7$ . . . . 7,5 »
$CH_3CO.CH{=}C\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$ . . . . 3,6 »

	1 мол. $CH_3.CO.CH_2CH_2COCH_3$	20,7 %
	1/2 мол. $CH_3CO.CH_2CH_2CO.CH_3$	16,2 »
	$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2-CH_2\\ \vert\\ CH_2-CH_2-CO\end{matrix}$	26,3 »
	$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{matrix}>CO$	32,3 »
1/2 мол.	$CO<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{matrix}>CO$	43,3 »
	$\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \vert\\ CH_2-CH_2\end{matrix}>CO$	36,5 » [1])
	$\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \vert\quad\quad \vert\\ CH_2-CH.CO.C_2H_5\end{matrix}$	6,1 »
	$CH_3.CO-CH<\begin{matrix}CH_2\\ \vert\\ CH_2\end{matrix}$	5,6 »

Выберемъ изъ сообщаемаго матеріала циклическіе кетоны и соотвѣтствующія соединенія съ открытой цѣпью и сравнимъ ихъ скорости.

Суберонъ	26,3
Дипропилкетонъ	7,5
Гексаметиленкетонъ	32,3
Этилпропилкетонъ	10
1/2 м. дикетогексаметиленкетонъ	43,3
1/2 м. ацетонилацетонъ	16,2
Пентаметиленкетонъ	36,5
Диэтилкетонъ	12,4

Какъ показываетъ опытъ, при сравненіи скоростей циклическихъ кетоновъ съ соотвѣтствующими жирными, на сторонѣ первыхъ оказывается повышенная реакціонная способность.

Приведенный въ сопоставленіе рядъ циклическихъ кетоновъ неполонъ. У насъ не достаетъ 8-ми членнаго, а также четырех- и трехчленныхъ кольчатыхъ соединеній. Хотя азелаинкетонъ, 8-мичленное производное, и извѣстенъ, но не былъ нами введенъ въ кругъ изслѣдованія, такъ какъ, судя по описанію, этотъ кетонъ почти невозможно имѣть въ совершенно чистомъ видѣ. Имѣющіяся качественныя указанія позволяютъ думать, что и этотъ кетонъ вступаетъ въ реакцію легче, чѣмъ соотвѣтствующее соединеніе съ от-

---

[1]) Препаратомъ пентаметиленкетона мы обязаны недавно скончавшемуся проф. I. Вислиценусу.

крытой цѣпью — пропилбутилкетонъ, такъ какъ въ противоположность послѣднему азелаинкетонъ соединяется съ $NaHSO_3$. Отмѣтимъ важный для дальнѣйшаго фактъ, что реакціонная способность азелаинкетона сравнительно съ субером омъ значительно понижена: онъ съ трудомъ соединяется съ $NaHSO_3$ и даетъ при этомъ очень непрочное соединеніе.

Четырех- и трехчленные кольчатые кетоны, аналогичные суберону, адипинкетону и др. къ сожалѣнію неизвѣстны; чтобы продолжать сравненіе, нужно изслѣдовать тетра- и триметилены съ ацетильной или пропіонильной боковой группой.

Благодаря любезности проф. Перкина младш., которому мы выражаемъ нашу глубокую благодарность, мы имѣемъ подъ руками

$$\begin{array}{l} CH_2—CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2—CH.CO.C_2H_5 \end{array}$$

Наши незаконченные предварительные опыты показываютъ, что реакціонная способность этого кетона по фенилгидразину выше соотвѣтствующаго жирнаго соединенія $\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>CH.CO.C_2H_5$. [1])

Просматривая литературу по четырехчленнымъ кольцамъ, мы натолкнулись на интересное указаніе Перкина [2]), что $\begin{array}{l} CH_2—CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2—CH.CO.C_2H_5 \end{array}$ соединяется съ $NaHSO_3$. Перкинъ отмѣчаетъ ненормальность этого факта, такъ какъ по существующимъ правиламъ кетонъ, не имѣющій метильной группы, не долженъ соединяться съ этимъ реактивомъ. Для насъ этотъ фактъ можетъ служить указаніемъ на повышенную реакціонную способность тетраметиленнаго производнаго, такъ какъ соотвѣтствующее жирное соединеніе съ $NaHSO_3$ не реагируетъ.

Что касается сравненія триметиленнаго производнаго $CH_3.CO—CH\!\!<\!\!\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}$ съ отвѣчающимъ соединеніемъ съ открытой цѣпью $CH_3—CO—CH\!\!<\!\!\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}$, то опытъ привелъ къ выводу, что здѣсь наше

---

[1]) Мы замѣняемъ этимъ кетономъ $\begin{array}{l} CH_3—CH_2 \\ CH_3 \end{array}\!\!>CH—COC_2H_5$, такъ какъ послѣдній мало доступенъ.

[2]) Journ. Chem. Soc. 61, 53.

правило о повышенной реакціонной способности циклическихъ соединеній не подтверждается:

$$CH_3.CO.CH.\begin{cases} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{cases} \quad . \; . \; . \; . \; 5,6$$

$$CH_3.CO.CH.\begin{cases} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{cases} \quad . \; . \; . \; . \; 15,6$$

Считаемъ нужнымъ добавить, что слабая реакціонная способность группъ, входящихъ въ триметиленное кольцо, не является нашимъ открытіемъ, такъ какъ Г. Г. Гувставсонъ уже показалъ, что $CH_2\langle CH_2 \rangle CH..Cl$ очень трудно реагируетъ съ КОН [1]).

Наше изслѣдованіе приводитъ къ выводу, что большинство насыщенныхъ циклическихъ соединеній безъ боковыхъ группъ, сравнительно съ отвѣчающими соединеніями съ открытою цѣпью, показываютъ повышенную реакціонную способность [2]). Это правило обнимаетъ циклическіе кетоны съ 4-мя, 5, 6, 7 и даже 8 углеродными атомами въ кольцѣ.

Единственное исключеніе изъ этого правила представляетъ ацетилтриметиленъ. Реакціонная способность этого кетона (5,6%) стоитъ близко къ реакціонной способности соединенія съ двойной связью— окиси мезитила (3,6%). Нельзя ли объяснить исключительное поло-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 23, 97.

[2]) Добавимъ, что повышенная реакціонная способность констатирована въ нашей лабораторіи и на гетероциклическихъ, гидропиронныхъ соединеніяхъ. Опыты студ. А. Позднякова дали слѣдующее:

Ацетонъ—51%

$$\begin{matrix} & CO & \\ CH_2 & & CH_2 \\ C_6H_5CH & & CHC_6H_5 \\ & O & \end{matrix} \quad — 52\%;$$

$$\begin{matrix} & CO & \\ CH_2 & & CH_2 \\ C_2H_5OC_6H_4—CH & & CH.C_6H_4O.C_2H_5 \\ & O & \end{matrix} \quad —39\%;$$

$$\begin{matrix} & CO & \\ CH_3—CH & & CH—CH_3 \\ H_5C_6.CH & & CH.C_6H_5 \\ & O & \end{matrix} \quad — 13\%;$$

$$CO\begin{cases} CH_2CH_2C_6H_5 \\ CH_2CH_2C_6H_5 \end{cases} \quad — 9\%.$$

Какъ видно, гидропироны далеко превосходятъ по скорости взаимодѣйствія съ фенилгидразиномъ дибензилацетонъ и только съ введеніемъ замѣстителей эта скорость уменьшается.

женіе ацетилтриметилена близостью его характера къ соединеніямъ съ двойною связью—близостью, вѣроятно, объясняемой тѣмъ, что и тамъ и здѣсь съ замыканіемъ цѣпи связано появленіе новыхъ свойствъ—появленіе электроотрицательныхъ особенностей? Электроотрицательный характеръ двойной связи давно разъясненъ; что касается триметиленнаго кольца, то наше предположеніе находитъ поддержку въ большой диссоціаціонной константѣ $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$, найденной Шмитомъ [1]):

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2-C<\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \end{matrix} \quad - 0{,}080; \quad \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \quad - 2{,}14$$

Шмитъ никакъ не можетъ понять причину этой большой кислотности триметиленнаго производнаго; быть можетъ, наше толкованіе даетъ ключъ къ разъясненію этого интереснаго факта.

Заканчивая разсмотрѣніе вопроса о соотношеніи между циклическими и соотвѣтствующими жирными соединеніями, мы не можемъ не подчеркнуть, что нами все время 8, 7, 6 и 5-членныя циклическія производныя сравнивались съ соотвѣтствующими двузамѣщенными соединеніями $R-CH_2CO-CH_2-R$: съ диэтилкетономъ, дипропилкетономъ, и т. д. Н. Меншуткинъ же при своихъ сопоставленіяхъ беретъ однозамѣщенныя жирныя соединенія, такъ, напр., онъ сравниваетъ

$$H_2N-CH<\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}>CH_2 \text{ съ } H_2N-CH<\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$ [2])

Намъ приходилось слышать возраженія нашему сопоставленію; все же мы думаемъ, что только нашъ способъ сравненія отвѣчаетъ дѣйствительности, такъ какъ циклическія соединенія имѣютъ характеръ симметрично-двузамѣщенныхъ производныхъ и, какъ таковыя, должны быть сравниваемы съ двузамѣщенными соединеніями $R-CH_2-CHX-CH_2-R$.

Если принять гипотезу, давно проводимую однимъ изъ насъ и вытекающую изъ основныхъ представленій о взаимодѣйствіи атомовъ, что при образованіи кольца часть атомовъ уходитъ изъ сферы взаимнаго вліянія, то сравненіе циклическихъ соединеній нужно

---

[1]) Zeit. phys. Chem. 25, 207.

[2]) Ж. Р. Х. О. 30, 233.

производить не съ отвѣчающими по количеству углеродныхъ атомовъ жирными соединеніями, какъ дѣлалось нами раньше, а съ соединеніями общаго типа $\begin{matrix} X \\ | \\ C \\ / \ \backslash \\ C \quad C \end{matrix}$. Циклическіе кетоны нужно, не обращая вниманія на измѣненіе мол. вѣса, сравнивать съ $CH_3—CO—CH_3$; тетраметиленную группу въ $\begin{matrix} CH_2—CH_2 \\ | \qquad | \\ CH_2—CH.CO.C_2H_5 \end{matrix}$ Перкина съ

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH \text{ — въ } \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH.CO.C_2H_5.$$

Такое сравненіе приводитъ къ заключенію, что въ четырехчленномъ кольцѣ реакціонная способность повышена, въ 5-ти-членномъ она немного ниже, а въ 6-, 7-, и 8-ми членномъ непрерывно падаетъ отъ трехчленнаго комплекса.

Въ самомъ дѣлѣ, мы имѣемъ такія числа для скоростей реакціи этихъ кетоновъ съ фенилгидразиномъ:

Ацетонъ	51%
Пентаметиленкетовъ	36,5 »
Гексаметиленкетонъ	32,3 »
Суберонъ	26,3 »

Реакціонная способность 8-ми членнаго производнаго азелаинкетона по описанію стоитъ ниже суберона и по отношенію къ фенилгигразину, можно думать, выразилось бы числомъ, меньшимъ 26,3%. Наконецъ, повышенная реакціонная способность тетраметиленнаго кольца сравнительно съ группой $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH$ устанавливается, главнымъ образомъ, тѣмъ фактомъ, найденнымъ Перкинымъ, что $\begin{matrix} CH_2—CH_2 \\ | \qquad | \\ CH_2—CH.CO.C_2H_5 \end{matrix}$ соединяется съ $NaHSO_3$ въ то время, какъ для $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH.CO.C_2H_5$ это является невозможнымъ.

Мы не можемъ не отмѣтить, что этотъ рядъ фактовъ находится въ согласіи съ теоретическими представленіями Байера о причинѣ различной прочности кольчатыхъ соединеній. Если комплексъ $\begin{matrix} X \\ | \\ C \\ / \ \backslash \\ C \quad C \end{matrix}$ входитъ въ составъ четырехчленнаго кольца, то имѣется зна-

чительное уклоненіе отъ нормальнаго углового отношенія—значительное уменьшеніе угла; въ пятичленномъ кольцѣ это уклоненіе почти нулевое, въ шестичленномъ слабое увеличеніе угла, а въ 7-ми и 8-ми чл. системахъ все болѣе и болѣе замѣтное увеличеніе.

Такова теорія Байера. Уменьшеніе угла
```
      X
      |
      C
     / \
    C   C
```
удаляетъ углеродные атомы отъ сферы вліянія на функцію X; увеличеніе угла, наоборотъ, увеличиваетъ это вліяніе. Многочисленныя работы послѣдняго времени показали, что близость углеродныхъ атомовъ уменьшаетъ скорость типическихъ реакцій; удаленіе ихъ, наоборотъ, увеличиваетъ эту скорость.

Думаемъ, что послѣ этого сопоставленія не только станетъ ясенъ параллелизмъ скоростей реакцій циклическихъ кетоновъ съ угловыми отношеніями по теоріи Байера, но также сдѣлается яснымъ и то, что по стереохимическимъ представленіямъ иначе и быть не можетъ.

Въ противорѣчіи съ теоріей Байера стоятъ опыты съ трех- и двучленными кольцами. Здѣсь, благодаря сильному уменьшенію угла, нужно было бы ожидать максимальной скорости, чего на самомъ дѣлѣ нѣтъ:

$CH_3.CO.CH<\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}$ 5,6%

$CH_3.CO.CH{=}C<\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}$ . . . . 3,6 »

$CH_3.CO.CH<\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}$ . . . . 15,6 »

Можетъ быть, указанное раньше появленіе новыхъ свойствъ при замыканіи этихъ колецъ — появленіе электроотрицательнаго характера—также объясняетъ ихъ исключительное положеніе къ теоріи Байера (вѣрнѣе, къ нашему примѣненію этой теоріи), какъ и къ нашему правилу о повышенной реакціонной способности циклическихъ соединеній.

Какъ бы то ни было, предъ нами новое подтвержденіе теоріи Байера. Въ основѣ этой теоріи лежатъ факты, касающіеся прочности циклическихъ соединеній и энергіи перехода въ открытую цѣпь. Наше изслѣдованіе перебрасываетъ мостики между этой областью и областью химической кинетики.

Установленныя нашей работой новыя данныя для характеристики насыщенныхъ циклическихъ соединеній могутъ оказаться полезными для пониманія и другихъ особенностей этихъ соединеній. Н. Меншуткинъ нашелъ очень интересный фактъ, что замѣстители, становясь въ мета-положеніе насыщенныхъ циклическихъ соединеній, оказываютъ не понижающее, а ускоряющее вліяніе на скорость типическихъ реакцій [1]). Н. Меншуткинъ видитъ въ этомъ фактѣ недостаточность введенныхъ В. Мейеромъ механическихъ представленій о взаимодѣйствіи атомовъ. Намъ кажется, если принять, что съ введеніемъ замѣстителя мѣняются угловыя отношенія въ кольцахъ, что въ шестичленныхъ, напр., кольцахъ подъ вліяніемъ замѣстителей нѣкоторые углы могутъ приблизиться къ тѣмъ, какіе имѣются въ пяти- и четырехчленномъ кольцѣ, то сообщенные въ нашей работѣ факты даютъ ключъ къ пониманію этого загадочнаго ускоряющаго вліянія замѣстителей.

Схема механическихъ представленій, какъ признаетъ и Н. Меншуткинъ, хорошо объясняетъ многія особенности соединеній съ открытой цѣпью. Намъ думается, что эта схема окажется полезной и для разъясненія многихъ свойствъ насыщенныхъ и ненасыщенныхъ циклическихъ соединеній.

Декабрь 1902 г.

Изъ технической лабораторіи Кіевскаго Политехникума.

О взаимодѣйствіи между цинкэтиломъ и хлористымъ фенилдіазоніемъ.

М. М. Тихвинскаго.

I.

Дѣйствіе цинкэтила на діазосоединенія не принадлежитъ къ числу реакцій новыхъ. Еще въ 1875 г. Викторъ Мейеръ и Амбюль занимались этимъ вопросомъ, пытаясь приготовить такимъ образомъ азофенилэтилъ $C_6H_5N_2C_2H_5$, но реакція пошла въ иномъ направленіи [2]); дальнѣйшихъ свѣдѣній авторы о своемъ изслѣдованіи однако не публиковали.

Затѣмъ въ 1895 г. Е. Бамбергеръ занялся той же реакціей съ цѣлью замѣнить галоидъ діазоніевыхъ солей этиломъ. Былъ полученъ сильно смолистый продуктъ реакціи, изъ котораго удалось

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 34, 416.

[2]) Berl. Ber. 8, 1077.

извлечь жидкое основаніе, дававшее съ пировиноградной кислотой продуктъ конденсаціи, плавившійся при 187°—188°. Анализа произведено не было, другихъ же веществъ съ постоянными физическими свойствами не оказалось возможнымъ приготовить, такъ что реакція эта осталась совершенно невыясненной [1]).

Въ 1898 г. я по предложенію Е. Бамбергера взялся за эту задачу и въ рѣшеніи ея мнѣ посчастливилось болѣе предшественниковъ.

Приготовленіе твердаго хлористаго фенилдіазонія велось въ общихъ чертахъ по Кнёвенагелю, [2]), но съ нѣкоторыми измѣненіями.

50 гр. анилина растворялись въ 400 куб. с. абсолютнаго алкоголя и насыщались хлористоводороднымъ газомъ до тѣхъ поръ, пока растворъ, простоявъ 12 часовъ плотно закупореннымъ, оказывался сильно пересыщеннымъ и при открываніи пробки обильно дымилъ. Большая часть хлористоводороднаго анилина при этомъ была въ осадкѣ.

Колба, содержащая анилиновую соль, затѣмъ помѣщалась въ снѣгъ съ солью; послѣ охлажденія въ нее при постоянномъ помѣшиваніи прибавлялось 80 гр. амилнитрита, затѣмъ все оставлялось въ покоѣ на часъ. Осажденіемъ эфиромъ получалось около 75 гр. сырой діазоніевой соли, которая тотчасъ перекристаллизовывалась изъ абсолютнаго спирта, въ который приливалось такое количество амилнитрита какое было необходимо, чтобы перебить окрашиваніе спирта въ красный цвѣтъ, наступающее подъ вліяніемъ сухой соли. Осажденіемъ эфиромъ получалось около 50 гр. чистаго хлорида.

Чистый хлористый фенилдіазоній, такъ приготовленный, бѣлъ, кристаллизуется въ иглахъ, по отношенію къ лакмусу нейтраленъ, не взрывчатъ. Однако попадались партіи и взрывчатыя, быть можетъ вслѣдствіе недостатка хлористаго водорода въ алкоголѣ, что могло случиться при спѣхѣ работы. Передъ обработкой цинкэтиломъ каждая партія пробовалась на взрывчатость, и оказавшіяся таковыми въ реакцію не употреблялись. Первый признакъ начинающагося разложенія хлористаго фенилдіазонія—это выдѣленіе хлористаго водорода въ эксикаторѣ при низкой температурѣ.

Обработку цинкэтила хлористымъ фенилдіазоніемъ Е. Бамбергеръ производилъ при—10°, растворивъ 10 гр. цинкэтила въ 100 к. с. эфира и прибавляя туда 8 гр. сухой соли, растертой съ эфиромъ, причемъ послѣдующая обработка водой и кислотой производилась черезъ 4 часа. Такъ какъ этотъ способъ работы не далъ никакихъ

---

[1]) Частное сообщеніе.

[2]) Berl. Ber. 23, 2994; 28, 2048.

результатовъ [1]), то я веденіе реакціи видоизмѣнилъ. Три различныхъ метода работы дали однако два разныхъ результата. .

I. Въ двухлитровую колбу вливался литръ сухого эфира, колба помѣщалась въ охладительную смѣсь изо льда и соли, и, послѣ вытѣсненія воздуха углекислотой, туда вносилось 10 гр. цинкэтила. Послѣ охлажденія до — 18° (термометръ внутри колбы, шарикъ его въ эфирѣ) въ этотъ растворъ ложечкой вбрасывалось 11,5 гр. мелко растертаго и смоченнаго эфиромъ хлористаго фенилдіазонія, который растворялся съ выдѣленіемъ азота, образуя желтый растворъ. Черезъ 5 — 6 часовъ снова вливалось 10 гр. цинкэтила, температура ставилась на—18°, всыпался хлоридъ и т. д.—ежедневно по двѣ порціи того и другого. Черезъ 5 дней, т. е. послѣ внесенія 100 гр. цинкэтила и 115 гр. діазонія, колба оставлялась въ покоѣ, въ охладительной смѣси вначалѣ и просто во льду затѣмъ, до прекращенія выдѣленія газовъ, что продолжалось около недѣли.

II. Обработка по второму способу велась такъ, что 115 гр. мелкаго хлористаго фенилдіазонія покрывались литромъ сухого эфира и къ нимъ при—18° прибавлялось 10 разъ по 10 гр. цинкэтила въ 10%-омъ эфирномъ растворѣ, при чемъ интервалы были такіе же, какъ выше. Затѣмъ слѣдовала недѣля покоя.

Какъ первый, такъ и второй способъ дали одинакіе результаты, ибо въ нихъ обоихъ соблюдено одно общее условіе — присутствіе избытка діазонія по отношенію къ цинкэтилу во все или почти во все время реакціи.

III. Третій опытъ былъ веденъ въ условіяхъ прямо обратныхъ. 100 гр. цинкэтила были сразу растворены въ литрѣ эфира, охлаждены до — 18° и въ эту смѣсь внесено въ 10 пріемовъ въ теченіе 5 дней 115 гр. хлорида. Здѣсь въ избыткѣ является почти во все время реакціи уже цинкэтилъ, а потому и результаты получились иные — именно не было замѣчено образованія ни диэтилбензидина, ни дифенила.

Послѣ завершенія реакціи, веденной по одному изъ этихъ способовъ, содержимое колбы представляло собою желтый эфирный растворъ, покрывающій бѣлый или свѣтложелтый кристаллическій осадокъ. Дальнѣйшая обработка велась слѣдующимъ образомъ.

Въ колбу забрасывался мелкими кусками ледъ (не стоитъ отдѣлять эфирный растворъ отъ осадка, хотя вначалѣ это конечно дѣлалось) и, спустя нѣкоторое время, двухпроцентная соляная кис-

---

[1]) См. выше, частное сообщеніе.

лота — при этомъ осадокъ переходитъ въ растворъ съ выдѣленіемъ газовъ. Солянокислый растворъ затѣмъ отдѣлялся отъ эфирнаго и взбалтывался на машинкѣ съ эфиромъ для удаленія нейтральныхъ веществъ; эфирный же растворъ взбалтывался съ 2%-ою соляною кислотою для удаленія изъ него всѣхъ основаній—этотъ послѣдній процессъ шелъ очень медленно, продолжаясь около 2 недѣль, не смотря на ежедневныя смѣны кислоты. Такимъ образомъ вся реакціонная масса раздѣлялась на двѣ части, которыя и были изслѣдованы отдѣльно. Смолы не получалось вовсе.

Вещества, растворимыя въ 2%-ой соляной кислотѣ.

Кислый растворъ пересыщался избыткомъ крѣпкаго ѣдкаго натра и извлекался эфиромъ. Послѣ высушиванія эфирнаго раствора ѣдкимъ кали и отгонки эфира оставалось бурое масло, изъ котораго вымораживаніемъ выдѣлялись желтоватыя пластинки твердаго основанія въ количествѣ около 10% (обработка по II способу) или около 6% (по I), считая на все количество органическаго вещества, заключеннаго въ цинкэтилѣ и хлористомъ фенилдіазоніи [1]).

Твердое основаніе плавится при 115,5° превращаясь въ молочную жидкость, просвѣтляющуюся при 120,5°. Оно довольно трудно растворимо въ эфирѣ, трудно въ лигроинѣ, легко въ горячемъ бензолѣ и спиртѣ. Изъ лигроина кристаллизуется въ большихъ, похожихъ на нафталинъ, листкахъ, но желтоватыхъ; изъ спирта въ безцвѣтныхъ призмахъ. Алкогольный растворъ основанія окрашивается хлорнымъ желѣзомъ въ изумрудно-зеленый цвѣтъ; изъ зеленаго раствора ѣдкій натръ осаждаетъ желтый осадокъ. Уксуснокислый растворъ основанія окрашивается нѣсколькими крупинками перекиси свинца въ изумрудный цвѣтъ, отъ кипяченія переходящій въ желтый. Солянокислый растворъ основанія окрашивается небольшимъ количествомъ хлорной воды въ желтый цвѣтъ, избыткомъ въ вишнево-красный: при разбавленіи желтаго раствора большимъ количествомъ простой (не дистиллированной) воды цвѣтъ переходитъ въ зеленый. При дѣйствіи паровъ брома на эфирный растворъ основанія образуется зеленовато-синій осадокъ. Алкогольный растворъ основанія не возстановляетъ фелинговой жидкости. Съ парами воды основаніе не летуче.

---

[1]) Точный учетъ не подведенъ, такъ какъ часть работы потеряна при взрывѣ.

Твердое основаніе, будучи нагрѣто въ алкогольномъ растворѣ съ фенилгорчичнымъ масломъ, даетъ тіосемикарбазидъ, плавящійся при 67,5°. Точно также оно ацетилируется и бензоилируется. Азотистая кислота превращаетъ это основаніе не въ діазосоединеніе, а въ нитрозаминъ, который плавится при 163° и даетъ типично Либермановскую реакцію. Слѣдовательно, мы имѣемъ здѣсь дѣло со вторичнымъ основаніемъ.

Анализъ:

Вещества взято 0,1958; получено CO_2 0,5739 и H_2O 0,1568
Вещества » 0,1338 » N_2 14,45 при 19° и 727 мм.

Получено:

C	79,98%
H	8,90
N	11,98
	100,86

Вещество, слѣдовательно, безкислородно. Изъ этихъ данныхъ вычисляется формула $C_8H_{10}N$, требующая 80,00 C, 8,33 H и 11,66 N.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса было произведено по Ландсбергеру въ эфирѣ:

	I.	II.	III.
Количество вещества . . .	0,1914	0,2519	0,2487
» эфира	8,8801	12,7884	8,1425
Концентрація %.	2,1554	1,9782	3,0543
Повышеніе термометра . .	0,184°	0,191°	0,292°
	Отсюда для молекулярнаго вѣса получаются:		
	246	219,2	220,2

Для кріоскопіи было взято 11,11 гр. чистаго вымороженнаго бензола, температура застыванія котораго по Бекмановскому термометру была:

3°,432
3°,430
3°,429

3°,430 въ среднемъ

*

	I.	II.	III.
Навѣска вещества	0,0933	0,0713	0,0832
Всыпано вещества	0,0933	0,1646	0,2478
Температура застыванія:			
I отсчетъ	3°,258	3°,128	2°,954
II »	3°,254	3°,126	2°,951
III »	3°,253	3°,128	2°,951
Среднее изъ нихъ.	3°,255	3°,127	2°,952
Пониженіе термометра. . .	0°,175	0°,303	0°,478
	Отсюда молекулярный вѣсъ вычисляется:		
	239,9	244,5	233,3

Въ среднемъ изъ шести опредѣленій получаемъ 233,8, откуда слѣдуетъ, что формулу $C_8H_{10}N = 120$ надо удвоить.

Такимъ образомъ мы приходимъ къ выводу, что твердое основаніе имѣетъ молекулярную формулу $C_{16}H_{20}N_2$.

Для опредѣленія строенія этого тѣла оно было расщеплено соляной кислотой. 1 гр. основанія нагрѣвался съ 6 куб. с. соляной кислоты уд. вѣса 1,19 въ запаянной трубкѣ 9 часовъ при 250°. При открываніи изъ капилляра вырывался съ шумомъ газъ, который по запаху и цвѣту пламени несомнѣнно опредѣлялся какъ хлористый этилъ. Нижняя часть трубки была наполнена блестящими кристаллами хлоргидрата. По раствореніи въ водѣ содержимаго новое основаніе осаждалось щелочью въ твердомъ видѣ съ точкой плавленія 118°. Изъ воды оно кристаллизовалось въ видѣ сѣрыхъ листочковъ, плавящихся при 122°.

Щелочной и маточный водный растворы экстрагировались эфиромъ, эфиръ былъ отогнанъ, остатокъ растворенъ въ алкоголѣ и нагрѣтъ съ алкогольнымъ растворомъ салициловаго алдегида—при этомъ выпадало желтое вещество, кристаллизующееся въ мелкихъ пластинкахъ, плавящихся при 260°.

Основаніе легко растворимо въ соляной кислотѣ, солянокислый растворъ осаждается сѣрной кислотой. Нитритъ превращаетъ осно-

ваніе въ діазосоединеніе, образующее съ α-нафтоломъ растворъ цвѣта бордо. Нерастворимый сульфатъ основанія былъ взвѣшенъ въ разведенной сѣрной кислотѣ и къ этой смѣси медленно прибавленъ нитритъ — сульфатъ переходитъ въ растворъ; діазосоединеніе при кипяченіи со спиртомъ развиваетъ характерный запахъ бифенила.

Анализъ основанія съ т. пл. 122°.

Вещества взято 0,1853; получено CO_2 0,5313 и H_2O 0,1084
— 0,1325 » N_2 18,7 при 18° и 722 мм.

	Получено		Вычислено для $C_{12}H_{12}N_2$
C	78,19	—	78,26
H	6,49	—	6,52
N	—	15,4	15,20

Въ смѣси съ бензидиномъ это основаніе плавится при 122° и даетъ всѣ цвѣтныя реакціи бензидина — другими словами оно само бензидинъ.

Салициловое производное, плавящееся при 260°, кристаллизуется изъ бензола въ безцвѣтныхъ, блестящихъ, длинныхъ иглахъ, которыя при сохраненіи окрашиваются постепенно въ желтый цвѣтъ и во всѣхъ отношеніяхъ тождественны съ салицилобензидиномъ [1]). Смѣсь обоихъ плавится въ капиллярѣ при 260°.

Результаты эти показываютъ, что кромѣ бензидина и хлористаго этила въ запаянной трубкѣ изъ основанія съ точкой плавленія 116° не образовалось ничего иного. А такъ какъ основаніе это представляетъ собою вторичный аминъ, то ясно, что оно не можетъ быть чѣмъ либо инымъ, какъ только симметричнымъ диэтилбензидиномъ:

$$\begin{array}{lll} 1 & C_6H_4NHC_2H_5 & 4 \\ & \vert & \\ 1' & C_6H_4NHC_2H_5 & 4' \end{array}$$

Все это длинное доказательство строенія столь простого вещества пришлось произвести потому, что въ литературѣ Гофманомъ [2]) описано подъ именемъ диэтилбензидина вещество, плавящееся при 65°, которому Ф. Ф. Бейльштейнъ въ своемъ руководствѣ приписалъ формулу, удовлетворяющую моему основанію.

---

[1]) Lieb. Ann. 258, 374.
[2]) Lieb. Ann. 115, 365.

Такимъ образомъ несомнѣнно, что я имѣлъ въ рукахъ діэтилбензидинъ

$$C_2H_5HN-\langle\quad\rangle-\langle\quad\rangle-NHC_2H_5$$

а не дифенилтетраметилендіаминъ

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2.NHC_6H_5 \\ | \\ CH_2.CH_2.NHC_6H_5 \end{array}$$

и не дианилидобутанъ

$$\begin{array}{ccc} CH_3CH & - & CH.CH_3 \\ | & & | \\ C_6H_5NH & & NHC_6H_5 \end{array}$$

какъ это предполагалъ Бамбергеръ. Тѣмъ не менѣе пришлось продѣлать надъ дорогимъ веществомъ рядъ операцій, которыя могли бы пойти лишь съ этими предположенными веществами. Но такъ какъ для окончательнаго убѣжденія этого было мало, то оба названныя вещества пришлось готовить для сравненія, первое изъ сукцинанилида возстановленіемъ, второе изъ диацетила черезъ конденсацію съ анилиномъ и возстановленіе. Результатъ, конечно, былъ отрицательный, вслѣдствіе чего я и призналъ свое основаніе (116°) за производное изобензидина (125°), но расщепленіе его соляной кислотой съ образованіемъ бензидина (122°), а изъ этого послѣдняго—его салицилопроизводнаго (260°) дало мнѣ наконецъ ключъ къ пониманію его строенія.

Для діэтилбензидина были приготовлены слѣдующія производныя:

Діэтилбензидиндинитрозаминъ $(C_6H_4N.NO.C_2H_5)_2$.

2 гр. основанія были растворены въ избыткѣ разведенной соляной кислоты, куда былъ влитъ въ теоретическомъ количествѣ нитритъ. Осаждается 2,45 гр. нитрозамина (теорія требуетъ 2,5 гр.) съ точкой плавленія 161°, послѣ перекристаллизаціи изъ алкоголя 163°. Изъ спирта выкристаллизовывается въ блѣдно-желтыхъ иглахъ, или желтыхъ листочкахъ. Оно трудно растворимо въ спиртѣ и лигроинѣ на холоду, легче при нагрѣваніи. Даетъ либермановскую реакцію.

Вещества взято 0,1891; получено CO_2 0,4460 и H_2O 0,1042
— » 0,1191 » N_2 21,4 при 25° и 728 мм.

	Получено	Вычислено для $C_{16}H_{18}O_2N_4$
C	64,35	64,43
H	6,08	6,04
H	19,13	18,79

Диацетилдиэтилбензидинъ $[C_6H_4N(C_2H_3O).C_2H_5]_2$

0,5 гр. основанія при обработкѣ уксуснымъ ангидридомъ дали 0,60 гр. ацетильнаго производнаго (теорія 0,65). Вещество кристаллизуется въ толстыхъ безцвѣтныхъ призмахъ, плавящихся при 167°, легко растворимо въ бензолѣ, трудно въ нефтяномъ эфирѣ, легче въ простомъ.

Вещества взято 0,1503; получено CO_2 0,4080 и H_2O 0,1031
— » 0,1934 » CO_2 0,5254 » H_2O 1,1934

	Получено		Вычислено для $C_{20}H_{24}O_2N_2$
C	74,03	74,10	74,10
H	7,62	7,46	7,4

Дибензоилдиэтилбензидинъ $[C_6H_4N(C_7H_5O)C_2H_5]_2$.

0,5 гр. основанія были бензоилированы по Шоттенъ-Бауманну, причемъ получилось 1,0 гр. продукта (теорія 0,99). Вещество легко растворимо въ бензолѣ и эфирѣ, трудно въ лигроинѣ. Изъ разведеннаго алкоголя кристаллизуется въ блестящихъ, какъ шелкъ, иглахъ, плавящихся при 185°.

Вещества взято 0,2176; получено CO_2 0,6406 и H_2O 0,1189

	Получено	Вычислено для $C_{30}H_{28}O_2N_2$
C	80,29	80,35
H	6,07	6,25

Послѣ выкристаллизовыванія твердаго диэтилбензидина у меня осталось 103,6 гр. жидкихъ основаній. Для раздѣленія ихъ я нашелъ излишнимъ обработывать ихъ пировиноградной кислотой, какъ это дѣлалъ Е. Бамбергеръ, а предпочелъ ихъ разогнать.

При первой разгонкѣ при 12 мм. высоты ртутнаго столба я отобралъ лишь 2 фракціи:

I 112° — 114°, вѣсомъ 47,4 гр.
II 114° — 118°, вѣсомъ 36,3 гр.

Неперешедшій остатокъ 20 гр. былъ поставленъ надолго въ ледъ для выдѣленія изъ него твердаго основанія; послѣ чего жидкая его часть, равно какъ и фракціи I и II, были дробно разогнаны въ приборѣ Брюля.

Отдѣльныя фракціи второй отгонки анализировались и испытывались по отношенію къ фелинговой жидкости. Кромѣ того изъ нихъ приготовлялись бензоильныя производныя съ цѣлью опредѣлить степень чистоты отдѣльныхъ отгоновъ, ибо элементарный составъ перегона во все время отгонки мало мѣнялся.

Таблица разгонки двухъ фракцій 112° — 114° и 114° — 117°.

№ фракціи по порядку.	Давленіе.	Границы температуры.	Вѣсъ фракцій.	Бензоилированіе.				
				Вѣсъ основанія.	Вѣсъ сырого продукта.	Вѣсъ твердой его части.	Температура плавленія.	Вѣсъ жидкой части.
1	11	95°—107½°	2,1					
2	11	107½°—109°	6,6					
	11	109°		0,7	1,0	0,72	57°—58°	0,28
3	12	109°—112°	24,2					
	12	112°		1,3	2,0	1,55	56°—58°	0,45
4	12	112°—114°	36,1					
	12	114°		0,8	1,3	1,05	59°—60°	0,25
5	12	114°—116°	10,3	1,2	1,8	1,35	54°—57°	0,45
6	12	116°—118°	1,6					
7	12	118°—120°	0,9					
8	12	120°—124°	0,6					

Всѣ эти фракціи представляютъ собою свѣтло-желтыя масла съ пріятнымъ эфирнымъ ароматическимъ запахомъ. Изъ нихъ лишь 8-ая возстановляетъ фелингъ при кипяченіи, остальныя вовсе нѣтъ.

№ 2. 109°. Вещества 0,2458; CO_2 0,6610 и H_2O 0,2153
» 0,1857; N_2 27,8 при 18° и 727 мм.

Получено: C 73,31
H 9,72
N 16,53
99,56

№ 3. 112°. Вещества 0,1950; CO_2 0,5217 и H_2O 0,1709
» 0,1825; N_2 29,0 при 18° и 730 мм.

Получено: C 72,97
H 9,73
N 17,60
100,20

№ 4. 114°. Вещества 0,2020; CO_2 0,5428, и H_2O 0,1801
» 0,1632; N_2 25,6 при 25° и 730 мм.

Получено: C 73,23
H 9,90
N 16,94
100,07

№ 5. 114° — 116°. Масло было нѣсколько мутно.

Вещества 0,1355; CO_2 0,3706 и H_2O 0,1367
» 0,1489; N_2 22,6 при 26° и 728 мм.

Получено: C 74,59
H 10,39
N 15,70

100,68

Разгонка остатка (20,0 гр.) послѣ выдѣленія твердаго основанія:

№ фракціи по порядку.	Давленіе.	Границы температуры.	Вѣсъ фракцій.	Возстановляетъ Фелингъ.	Бензоилированіе.				
					Вѣсъ основанія.	Вѣсъ сырого продукта.	Вѣсъ твердой его части.	Температура плавленія.	Вѣсъ жидкой части.
9	12	95°—98°	0,4	слабо					
10	12	98°—112°	5,5	»					
11	12	112°—118$^1/_2$°	6,5	сильно	0,95	1,50	0,5	161°—165°	1,0
12	12	118$^1/_2$°—122$^1/_2$°	3,3	»	1,05	1,60	0,3	157°—160°	1,25
13	12	122$^1/_2$°—125°	0,9	»					
14	12	120°—125°	0,3	слабо	0,3	0,5	0,1	158°—162°	0,4
15	12	125°—132°	0,3	»	0,3	0,6	0,15	160°—164°	0,45
16	12	132°—140°	0,2	»	0,2	0,4	0,1	160°—164°	0,3
17	12	140°—143°	0,4	»	0,4	0,7	0,1	146°—151°	0,6

Неправильный ходъ термометра между 13 и 14 фракціями вызванъ былъ остановкой перегонки для смѣны пріемниковъ. По цвѣту и запаху фракціи 9—12 не отличаются отъ предыдущихъ; фракція 13 и послѣдующія уже буры и запахъ начинаетъ быть пронзительный—какъ будто началось разложеніе.

Анализы этихъ фракцій:

№ 11. 112°—118$^1/_2$°

Вещества 0,2100; CO_2 0,5635 и H_2O 0,1792
» 0,1616; N_2 25,4 при 23° и 726 мм.

Получено: C 73,19
H 9,50
N 16,86

99,55

№ 12. $118^1/_2$°—$122^1/_2$°.

Вещества 0,2002; CO_2 0,5358 и H_2O 0,1764

» 0,2396; N_2 38,0 при 20,5° и 722 мм.

Получено: C 73,44
H 9,80
N 17,09

100,33

№ 13. $122^1/_2$°—125°. Коричневое масло,

Вещества 0,1930; CO_2 0,5194 и H_2O 0,1589

Получено: C 73,83
H 9,12
Вычислено N 17,05

Изъ этихъ данныхъ вытекаетъ заключенiе, что въ смѣси находилось по крайней мѣрѣ три вещества:

1) основанiе, не возстановляющее фелинга и дающее низкоплавящiйся бензоильный дериватъ,

2) основанiе, возстановляющее фелингъ и дающее высокоплавящiйся бензоильный дериватъ,

3) и основанiе, не возстановляющее фелинга и дающее жидкiй бензоильный дериватъ.

Для рѣшенiя вопроса о природѣ ихъ я изошелъ изъ бензоильныхъ производныхъ.

Бензоилированiе производилось по Шоттенъ-Бауманну, всего удобнѣе въ эфирномъ растворѣ при перемѣшиванiи его турбинкою съ воднымъ растворомъ ѣдкаго натра. Затѣмъ эфирный растворъ былъ отдѣленъ отъ воднаго слоя, высушенъ хлористымъ кальцiемъ и выпаренъ на водяной банѣ. Остатокъ перекристаллизовывался изъ петролейнаго эфира. Такимъ образомъ легко получалось вещество, плавящееся при 60°; очистка же второго, высокоплавящагося деривата, много затруднительнѣе.

Низкоплавящiйся бензоильный дериватъ кристаллизуется въ безцвѣтныхъ, прекрасно образованныхъ, крупныхъ ромбоэдрахъ. Алкогольный растворъ его не обезцвѣчивается моментально содовымъ растворомъ пермарганата. Точка плавленiя 60°.

Анализъ:

Вещества 0,1983; CO_2 0,5530; H_2O 0,1378

» 0,2058; CO_2 0,5732; H_2O 0,1391

» 0,2003; N_2 19,5 при 22° и 727 мм.

	Получено			Вычислено для $C_{17}H_{20}ON_2$
C	76,05	76,00	—	76,12
H	7,72	7,53	—	7,46
N	—	—	10,51	10,44

Элементарный составъ отвѣчаетъ монобензоильному производному диэтилфенилгидразина

$$C_6H_5N_2\ (C_2H_5)_2 \, . \, C_7H_5O.$$

Соотвѣтственно этому, формулѣ диэтилфенилгидразина удовлетворяетъ элементарный составъ первыхъ фракцій, ибо диэтилфенилгидразинъ $C_{10}H_{16}N_2$ требуетъ

C	73,17
H	9,75
N	17,07

Болѣе тщательная фракціонировка фракцій 2—5 позволила собрать чистый диэтилфенилгидразинъ. Это безцвѣтное подвижное масло, съ пріятнымъ ароматическимъ запахомъ, переходящее между 111°—115° при 12 мм. ртутнаго столба.

Анализъ:

Вещества 0,2038; CO_2 0,5455; H_2O 0,1782
» 0,1939 CO_2 0,5209 H_2O = 0,1710

	Получено		Вычислено для $C_{10}H_{16}N_2$
C	73,00	73,25	73,17
H	9,71	9,80	9,75

Диэтилфенилгидразинъ легко растворимъ въ органическихъ растворителяхъ, трудно въ водѣ; его растворы въ минеральныхъ кислотахъ не осаждаются водою. Растворъ его въ избыткѣ разведенной сѣрной кислоты окрашивается отъ капли бихромата въ яркокрасный цвѣтъ, при встряхиваніи окраска переходитъ въ коричнево-зеленую; при новыхъ порціяхъ бихромата растворъ черезъ рядъ промежуточныхъ цвѣтовъ переходитъ въ красный, затѣмъ осаждаются темныя хлопья. Если же взять мало сѣрной кислоты и сильно разбавить водою, то первая капля бихромата даетъ желтую эмульсію, а послѣдующія окрашиваютъ растворъ въ грязно-зеленый цвѣтъ. Водная эмульсія диэтилфенилгидразина даетъ отъ капли хлорнаго желѣза желтоватую эмульсію, которая отъ избытка хлорида принимаетъ грязно-желтый цвѣтъ.

Такъ какъ, не смотря на сходящіеся анализы, за чистоту продукта ручаться всеже было нельзя, то съ цѣлью полученія чистаго основанія былъ поставленъ рядъ опытовъ обмыливанія его бензоильнаго деривата, легко получаемаго, какъ видно изъ предыдущаго, абсолютно чистымъ.

Для этой цѣли были употреблены алкогольное ѣдкое кали, сѣрная и соляная кислоты, бромистый водородъ въ уксуснокисломъ растворѣ. Но оказалось, что ѣдкое кали начинаетъ дѣйствовать

лишь при 220°, измѣняя частицу гидразина; тоже и сѣрная кислота. Галоидоводороды вводятъ галоидъ въ молекулу. Поэтому обмыливаніе было вообще оставлено и опредѣленіе строенія было предпринято на самомъ чистомъ изъ имѣвшихся у меня препаратовъ, не дававшихъ при бензоилированіи жидкаго продукта.

2,6 гр. основанія были растворены въ кипящемъ абсолютномъ алкоголѣ и въ горячій растворъ сразу врошено 22 гр. металлическаго натрія. По окончаніи растворенія алкоголь отгонялся въ соляную кислоту и этотъ растворъ по упариваніи давалъ хлоргидратъ, который растворялся въ водѣ. Этотъ растворъ пересыщался ѣдкимъ натромъ и затѣмъ черезъ него пропускался токъ воздуха, уносившій летучій аминъ, который былъ уловленъ въ соляную кислоту. Послѣ ея отгонки было получено 0,7 гр. хлористоводороднаго моноэтиламина. Хлоргидратъ этотъ былъ нерастворимъ въ хлороформѣ (диэтиламиновый хлоргидратъ растворимъ въ немъ); давалъ сильную изонитрильную реакцію; съ хлорною платиной образовалъ трудно растворимый осадокъ оранжевыхъ ромбоэдровъ хлороплатината, совершенно одинаковыхъ съ контрольнымъ препаратомъ, приготовленнымъ изъ чистаго этиламина. Повѣрочный опытъ былъ поставленъ и для выясненія отношенія диэтиламина къ натрію въ кипящемъ алкоголѣ—оказалось, что превращенія въ моноэтиламинъ въ этихъ условіяхъ не наступаетъ.

Колба, въ которой производилось возстановленіе диэтилфенилгидразина, послѣ отгонки спирта и этиламина содержитъ еще много жидкихъ основаній. Они были отогнаны въ струѣ пара и собраны эфиромъ.

Въ этомъ отгонѣ не было анилина, какъ показалъ цѣлый рядъ реакцій на это основаніе. Весь отгонъ, содержащій еще очень много неизмѣненнаго гидразина, былъ ацетилированъ. Черезъ нѣсколько мѣсяцевъ стоянія во льду изъ жидкой смѣси выдѣлилось немного кристаловъ, которые послѣ перекристаллизаціи изъ эфира плавились при 55°, что характерно для этилацетанилида. По кристаллической формѣ ихъ нельзя было отличить отъ контрольнаго препарата, приготовленнаго изъ чистаго этиланилина.

Расщепленіе диэтилфенилгидразина на этиламинъ и этиланилинъ приводитъ къ заключенію, что основаніе это имѣетъ симметричное строеніе:

$$C_6H_5NC_2H_5 — NHC_2H_5.$$

Формула эта находится въ согласіи съ его отношеніемъ къ фелингову раствору.

Изъ диэтилфенилгидразина былъ обычнымъ путемъ приготовленъ нитрозаминъ:

$$C_6H_5NC_2H_5 — N(NO)C_2H_5,$$

представляющій собою желтое, нерастворимое въ водѣ масло, дающее либермановскую реакцію.

Вещества 0,1871; получено N_2 36,6 при 16° и 711 мм.

Получено:		Вычислено для $C_{10}H_{15}ON_3$
N	21,30	21,75

Высокоплавящійся бензоильный дериватъ для очистки кипятится нѣсколько разъ съ нефтянымъ эфиромъ при обратно поставленномъ холодильникѣ и перекристаллизовывается изъ большого количества эфира, бензола или спирта—въ послѣднихъ двухъ веществахъ онъ растворяется легче. Чистое вещество кристаллизуется въ бѣлыхъ тонкихъ иглахъ, плавящихся при 168°. Алкогольный растворъ его моментально обезцвѣчиваетъ содовый растворъ перманганата; если къ спиртовому раствору вещества прибавить ѣдкой щелочи и амміачной окиси серебра, то при нагрѣваніи образуется серебряное зеркало.

Анализъ:

Вещества 0,1844 дали CO_2 0,5058 и H_2O 0,1098
» 0,1539 » CO_2 0,4241 и H_2O 0,0938
» 0,1774 » N_2 19,0 при 17°, 722 мм.

Получено:				Вычислено для $C_{15}H_{16}ON_2$
C	74,81	75,15	—	75,00
H	6,62	6,77	—	6,66
N	—	—	11,78	11,66

Слѣдовательно здѣсь мы имѣемъ дѣло съ бензоильнымъ производнымъ моноэтилфенилгидразина

$$C_6H_5N_2H.C_2H_5.C_7H_5O.$$

Для доказательства строенія былъ произведенъ слѣдующій синтезъ.

Этиланилинъ былъ превращенъ дѣйствіемъ азотистой кислоты въ этилфенилнитрозаминъ и 33 гр. этого продукта были растворены въ 120 гр. пятидесятипроцентной уксусной кислоты добавленіемъ необходимаго количества алкоголя. Полученный растворъ былъ влитъ по каплямъ при сильномъ перемѣшиваніи въ 100 гр. цинковой пыли, взвѣшенной въ 200 куб. с. спирта въ 90°, охлажденнаго до 0°. Затѣмъ смѣсь была оставлена на ночь, утромъ согрѣта на водяной банѣ и горячая отфильтрована. Фильтратъ охлажденъ, подщелоченъ ѣдкимъ натромъ и экстрагированъ эфиромъ. Эфир-

ный растворъ гидразина былъ осажденъ 25%-ой сѣрной кислотой, сѣрнокислый растворъ сцѣженъ, разложенъ ѣдкимъ натромъ и снова экстрагированъ. Этотъ эфирный растворъ, заключающій уже мало спирта, былъ смѣшанъ турбинкою съ избыткомъ раствора ѣдкаго натра и въ полученную эмульсію медленно влитъ растворъ 31 гр. хлористаго бензоила въ эфирѣ. Черезъ нѣсколько минутъ все застываетъ въ густое тѣсто бѣлыхъ иголъ. Онѣ были отфильтрованы, промыты эфиромъ и слабою кислотой и перекристаллизованы изъ бензола и спирта. Приготовленный этимъ путемъ бензоилэтилфенилгидразинъ строенія

$$C_6H_5NC_2H_5 — NHC_7H_5O$$

плавится при 168° и представляетъ собою тѣло, трудно растворимое въ эфирѣ, бензолѣ и алкоголѣ.

Анализъ: вещества 0,1952 дали CO_2 0,5391 и H_2O 0,1202.

	Получено:	Вычислено для $C_{15}H_{16}ON_2$
C	75,32	75,00
H	6,84	6,70

Отношеніе его къ перманганату и къ щелочному раствору серебра такое же, какъ и предыдущаго вещества. Смѣсь обоихъ плавится въ капиллярѣ при 168°, т. е. они идентичны. Итакъ, высокоплавящемуся бензоильному деривату принадлежитъ строеніе:

$$C_6H_5NC_2H_5 — NHC_7H_5O.$$

Отсюда слѣдуетъ, что основаніе, возстановляющее фелинговъ растворъ и находящееся въ высокихъ фракціяхъ, представляетъ собою несимметричный этилфенилгидразинъ:

$$C_6H_5NC_2H_5 — NH_2,$$

который уже описанъ и для котораго характерно возстановленіе фелинга лишь при кипяченіи, какъ для всѣхъ вообще несимметричныхъ гидразиновъ.

Раздѣленіе основаній можно произвести гонкой паромъ; при этомъ вначалѣ гонится моноэтилфенилгидразинъ, въ концѣ диэтилгидразинъ, въ среднихъ фракціяхъ—смѣсь обоихъ. Третье основаніе равномѣрно подмѣшано вездѣ, въ остаткѣ же остается чистый диэтилбензидинъ, который съ парами воды нелетучъ.

Кіевъ, 22 декабря 1902.

ПРОТОКОЛЪ

ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМИИ

Р. Ф. Химическаго Общества

6-го февраля 1903 г.

Предсѣдательствуетъ Н. Н. Бекетовъ, предсѣдатель Отдѣленія.

Дѣлопроизводитель сообщаетъ о смерти члена Отдѣленія Александра Александровича Григоровича, лаборанта Научно-Технической лабораторіи Морского вѣдомства, скончавшагося 15-го января.

Присутствующіе почтили память почившаго вставаніемъ.

Отъ И. Р. Техническаго Общества поступило извѣщеніе о конкурсѣ на преміи Л. Э. Нобеля. Одна премія въ 1.140 р., другая 1.226 р.; срокъ первой 31-го сентября 1907 года, срокъ второй 31-го сентября 1904 года. Положенія о преміяхъ желающіе могутъ видѣть въ библіотекѣ Отд. химіи и получить въ И. Р. Т. Обществѣ.

Организаціонный Комитетъ перваго Всероссійскаго Съѣзда дѣятелей по практической геологіи и развѣдочному дѣлу приглашаетъ Р. Ф. Х. Общество принять участіе въ трудахъ его назначеніемъ особаго представителя.

По предложенію Совѣта, Отдѣленіе химіи избрало Н. С. Курнакова.

Дѣлопроизводитель сообщаетъ, что Совѣтъ Отдѣленія химіи, подтверждая желательность полученія заявленій и по возможности рефератовъ всѣхъ сообщеній, имѣющихъ быть въ данномъ засѣданіи, не позже, какъ за 4 дня до засѣданія, обращаетъ вниманіе гг. членовъ Отдѣленія на то, что (согласно § 12 правилъ) полемическія статьи и замѣтки допускаются къ докладу только въ томъ случаѣ, если были поставлены на повѣстку и предварительно разсмотрѣны въ Совѣтѣ.

Предлагаются въ члены Общества по Отдѣленію химіи Аркадій Васильевичъ Волокитинъ, ассистентъ аналитической лабораторіи Рижскаго Политехникума; предлагаютъ П. И. Вальденъ, А. А. Волковъ, Б. Н. Меншуткинъ; Фаддей Феликсовичъ Ротарскій, лаборантъ женскаго Медицинскаго Института; предлагаютъ С. С. Салазкинъ, В. Е. Тищенко, С. А. Толкачевъ; Борисъ Эрвиновичъ Моритцъ, магистрантъ химіи, директоръ Ревельскаго завода Р. Майеръ и К°; предлагаютъ А. А. Яковкинъ, Д. Д. Гарднеръ, В. Р. Тизенгольтъ.

За январь мѣсяцъ 1903 года въ библіотеку Отдѣленія поступили слѣдующія книги:

Гершковичъ, М. Къ вопросу о природѣ металлическихъ сплавовъ. С.-Петербургъ. 1902 г.

Клинге, А. Manuale pharmaceuticum новыхъ лѣкарственныхъ формъ и рецептовъ. С.-Петербургъ. 1903 г.

Памятная книжка Константиновскаго межевого института за 1901—1902 гг. 5-й годъ. Москва. 1902 г.

Реформатскій, С. Къ вопросу объ очисткѣ сточныхъ водъ примѣнительно къ сахарнымъ заводамъ. Кіевъ. 1902 г.

Харичковъ, К. О составѣ и техническихъ свойствахъ нефтей русскихъ мѣсторожденій. Баку. 1902 г.

Ischewsky, W. Zur Verwendung von Braunstein im Hochofen. 1902.

Ischewsky, W. Neue mikrographische Gefügebestandteile auf der Oberfläche des gehärteten Stahls. 1903.

Walther, J. Zur Synthese von organischen Säuren, Kohlenhydraten usw. Cöthen. 1902.

Въ этомъ засѣданіи сдѣланы слѣдующія сообщенія:

1) Н. Н. Бекетовъ сообщаетъ—«химическая энергія и радій». Открытіе Беккерелемъ особеннаго рода лучей урана, чрезвычайно интересное съ точки зрѣнія вообще физическихъ явленій, сдѣлалось выдающеюся задачей химіи, какъ скоро Складовска-Кюри открыла настоящую ихъ причину въ новомъ химическомъ элементѣ радіи. Явилось недоумѣніе, откуда берется постоянная энергія и даже какъ бы постоянная матеріальная эманація. Дѣлали разныя предположенія и какъ бы забыли о присущей элементамъ химической энергіи. Химическая энергія отличается отъ другихъ формъ энергіи тѣмъ, что ее, повидимому, ничѣмъ нельзя отдѣлить и вызвать въ элементахъ, какъ только химическимъ соединеніемъ или разложеніемъ. Сама собою, она сохраняется въ элементахъ неопредѣленное время. Химическую энергію слѣдуетъ признать какъ необыкновенно быстрое вихревое движеніе самихъ атомовъ. Отъ этого движенія, между прочимъ, зависитъ наблюдаемый относительный объемъ элементовъ и сжатіе, происходящее при энергическихъ химическихъ соединеніяхъ.

Происхожденіе этого запаса энергіи можно приписать остаточной энергіи во время образованія элементовъ скопленіемъ мельчайшихъ частицъ болѣе тонкой матеріи, находящейся, такъ сказать, въ ультрадинамическомъ состояніи. Однако скопленіе матеріи, а съ ней вмѣстѣ и энергіи должно имѣть предѣлъ. Сколько-нибудь значительнаго

вѣса атомы, вѣроятно, не могутъ достигнуть; наступаетъ предѣлъ возможной прочности, а слѣдовательно могутъ еще образоваться атомы съ вѣсомъ близкимъ къ этому предѣлу, представляющіе какъ бы систему въ неустойчивомъ равновѣсіи; особенно это возможно допустить въ группахъ энергическихъ элементовъ. Въ такомъ неустойчивомъ равновѣсіи находится можетъ быть и атомъ (225) радія. Аналогію распаденія при избыткѣ химической энергіи мы видимъ въ саморазложеніи TeH_2, перекиси водорода и многихъ другихъ соединеній. Саморазложеніе элемента радія не противорѣчитъ испытанной прочности другихъ элементовъ—это можетъ относиться только къ немногимъ изъ нихъ. Накопленіе матеріи происходитъ по закону и въ предѣлахъ періодической системы Менделѣева, и если даже допустить, что можетъ продолжаться образованіе и распаденіе элементовъ, то по тому же закону—вотъ почему во всѣхъ наблюдаемыхъ небесныхъ тѣлахъ мы встрѣчаемъ все тѣ же земные элементы. Наконецъ, слѣдуетъ припомнить, что и элементы образованы по опредѣленнымъ законамъ скопленія атомовъ и что между ними есть соединенія необыкновенно прочныя, каковы, напр., Li_2O, SiO_2, Al_2O_3 и др.

2) Н. А. Меншуткинъ сообщаетъ отъ имени I. Бома (I. Beaume)— «о пинаконѣ изъ метилизопропилкетона». Пинаконъ былъ полученъ возстановленіемъ кетона, и случайно выходъ былъ относительно хорошій. Для его очищенія фракція, кипѣвшая отъ 220°—227°, охлаждалась снѣгомъ, причемъ пинаконъ кристаллизовался въ табличкахъ. Составъ его

$$\begin{matrix}[(CH_3)_2CH] \\ CH_3\end{matrix}\!\!>C(OH)-C(OH)<\!\!\begin{matrix}[CH(CH_3)_2] \\ CH_3\end{matrix}$$

т. п. 22°; $d_0^{22} = 0,9455$. При кипяченіи съ 20%-ной сѣрной кислотой получается жидкость, кипящая при 185°—190° и $d_0 = 0,8659$. Составъ ея отвѣчаетъ формулѣ $C_{10}H_{20}O$, т. е. она получается выдѣленіемъ частицы воды изъ пинакона $C_{10}H_{22}O_2$. Доказать, что это вещество есть соотвѣтствующій пинаколинъ, не удалось: вещество въ окисляющей смѣси двухромовокаліевой соли и сѣрной кислоты почти не окислялось, не образовало соединенія съ семикарбазидомъ, не уплотнялось съ бензойнымъ алдегидомъ, какъ это показываетъ пинаколинъ. Должно заключить, что дѣйствіемъ сѣрной кислоты получилась окись

$$\begin{matrix}[(CH_3)_2CH] \\ CH_3\end{matrix}\!\!>C\underset{O}{—}C<\!\!\begin{matrix}[CH(CH_3)_2] \\ CH_3.\end{matrix}$$

. По недостатку вещества не удалось однако ближе характеризовать это соединеніе какъ

окись, что тѣмъ болѣе было бы необходимо, что ея свойства противорѣчатъ свойствамъ α-окиси.

3) Н. А. Меншуткинъ сообщаетъ отъ имени Л. Симановскаго — «о переходѣ анилиновъ различнаго замѣщенія въ производныя четырехзамѣщенныхъ аммоніевъ». Какъ недавно показалъ Э. Фишеръ, наступленіе этой реакціи находится въ зависимости отъ помѣщенія боковой цѣпи въ анилинѣ. Такъ какъ опыты Э. Фишера поставлены были съ іодистымъ метиломъ, а докладчикъ нашелъ, что іодистый аллилъ съ анилинами даетъ большій процентъ присоединенія, нужно было установить, насколько въ этомъ случаѣ реакція образованія аммонія будетъ находиться въ зависимости отъ положенія боковой цѣпи. Приготовлены были изъ трехъ изомерныхъ толуидиновъ третичные діаллилтолуидины $CH_3—C_6H_4—N(C_3H_5)_2$. Ни въ одномъ случаѣ при дѣйствіи CH_3J или C_3H_5J не получилось чистой реакціи, аммонійныхъ соединеній образуется чрезвычайно мало, но, главнымъ образомъ, іодистоводородныя соли діаллилтолуидиновъ.

Къ этому сообщенію Н. Меншуткинъ добавляетъ, что количественное изслѣдованіе этой и подобныхъ реакцій показываетъ, что какъ третичные анилины, такъ и третичныя соединенія рядовъ пиридина и хинолина (послѣднія въ присутствіи растворителя) при дѣйствіи бром- и іодгидриновъ всегда въ большей или меньшей степени, кромѣ аммонійнаго соединенія, даютъ галоидоводородныя соли дѣйствующихъ основаній. Иногда образованіе послѣднихъ составляетъ главную реакцію: такъ, напр., при дѣйствіи іодистаго аллила на диметил-v-ксилидинъ въ присутствіи 15 частицъ пропиловаго спирта при 100°, послѣ двухъ часовъ, образовалось только 9,7% аммонійнаго соединенія, а 47,5% іонизированнаго галоида были въ видѣ іодоводородной соли диметилксилидина. При избыткѣ галоидгидрина, реакція всегда протекаетъ съ указаннымъ усложненіемъ. Съ другой стороны, если при дѣйствіи на анилинъ низшаго замѣщенія галоидгидрина не достаточно для образованія четырехзамѣщеннаго аммонія, то послѣдній вовсе не образуется, а получаются исключительно галоидоводородныя соли анилиновъ низшаго замѣщенія.

Н. А. Меншуткинъ сообщаетъ о слѣдующихъ изслѣдованіяхъ надъ фосфористой кислотой.

4) Отъ имени А. Сакса — «этерификація фосфористой кислоты». Фосфористая кислота хорошо растворяется въ низшихъ алкоголяхъ и даже въ изобутиловомъ спиртѣ, такъ что можно было опредѣлить ходъ этерификаціи опредѣленіемъ титрованіемъ остаточной свободной

кислоты. Ходъ этерификаціи весьма своеобразенъ. Изъ многочисленныхъ серій автора возьмемъ для примѣра этерификацію системы $PH_3O_3 + 3C_2H_5(OH)$. Въ таблицѣ даны проценты остаточной кислоты.

Этерификація системы $PH_3O_3 + 3C_2H_5(OH)$ при 139°.

15 минутъ	85,1	8 часовъ	84,3
30 »	79,0	14 »	85,6
1 часъ	79,6	30 »	90,2
2 часа	81,2		

Достигнувъ при 30-ти минутахъ максимума, образованіе эфира замедляется, и постепенно начинаетъ увеличиваться количество свободной кислоты. Такъ протекаетъ этерификація при различныхъ алкоголяхъ и при взаимодѣйствіи со всякими количествами, увеличивается лишь количество этерифицированной кислоты (такъ для системы $PH_3O_3 + 30C_2H_6O$ количество свободной кислоты было доведено до 54,8%), но затѣмъ неизбѣжно количество свободной кислоты начинаетъ увеличиваться. Объясняется это явленіе, вѣроятно, слѣдующимъ образомъ: по показанію Торпе и Норта, исключительнымъ продуктомъ при этерификаціи фосфористаго ангидрида является кислый эфиръ $P(OH)(O.C_2H_5)_2$. Сначала скорость образованія этого соединенія значительная, но затѣмъ, когда образовалось нѣкоторое количество этого соединенія, наступаетъ его разложеніе присутствующимъ спиртомъ съ образованіемъ простого эфира и свободной фосфористой кислоты:

$$P(OH)(O.C_2H_5)_2 + 2C_2H_5(OH) = 2(C_2H_5)_2O + P(OH)_3$$

Происходитъ тоже, что и при этерификаціи сѣрной кислоты при 140°—сѣрновинная кислота съ алкоголемъ образуетъ простой эфиръ.

5) Отъ имени Н. Левитскаго—«диэтилфосфористоэфирная кислота». Подобно сѣрнистой кислотѣ, фосфористая кислота можетъ дать два рода производныхъ, отвѣчающихъ ея несимметрической или симметрической формулѣ:

$$\overset{V}{H—PO—OH} \qquad \overset{III}{HO—P—OH}$$
$$\quad | \qquad\qquad\qquad | $$
$$OH \qquad\qquad OH$$

Самой фосфористой кислотѣ и полученной изъ нея диэтилфосфористоэфирной кислотѣ Михаэлисъ даетъ несимметрическую формулу:

$$\overset{V}{H—PO—O.C_2H_5}$$
$$|$$
$$O.C_2H_5$$

*

Въ виду сомнѣній докладчикъ предложилъ получить это соединеніе изъ треххлористаго фосфора, какъ несомнѣннаго симметрическаго соединенія. Опытъ оправдалъ предположеніе: реакція происходитъ по равенству

$$PCl_3 + 3C_2H_5.OH = P(O.C_2H_5)_2.OH + C_2H_5Cl + HCl$$

Диэтилфосфористоэфирная кислота кипитъ при 184° — 186°; $d_4^0 = 1,093$. По этимъ свойствамъ она тождественна съ кислотой Михаэлиса. Нахожденіе въ ней водной группы доказывается образованіемъ солей (получены натріевая соль и серебряная); одинаковость же этильныхъ группъ доказывается по реакціи съ бромомъ, причемъ получается бромистый этилъ и метафосфорная кислота

$$P(O.C_2H_5)_2.OH + Br_2 = PO_2.OH + 2C_2H_5Br$$

Вещество легко возстановляетъ сулему въ каломель. Всѣ эти признаки, вмѣстѣ со способомъ образованія, заставляютъ признать диэтилфосфористоэфирную кислоту за симметрическое производное:

$$\begin{array}{c} \quad\ \ \mathrm{III} \\ \mathrm{HO{-}P{-}O.C_2H_5} \\ \quad\ \ | \\ \quad\ \ \mathrm{O.C_2H_5} \end{array}$$

Въ виду этого вывода необходимо было повторить опытъ Михаэлиса—превращеніе этой кислоты дѣйствіемъ натрія и іодистаго этила въ эфиръ этилфосфиновой кислоты, производное пятиатомнаго фосфора:

$$\begin{array}{c} \quad\ \mathrm{V} \\ \mathrm{C_2H_5{-}PO{-}O.C_2H_5} \\ \quad\ | \\ \quad\ \mathrm{O.C_2H_5} \end{array}$$

Произведя опытъ, мы получили это соединеніе съ т. к. 198° и убѣдились въ отсутствіи реакцій легкаго окисленія. Для объясненія этого превращенія въ нашей лабораторіи будутъ поставлены новые опыты.

6) Н. А. Меншуткинъ сообщаетъ отъ имени С. Цибульскаго—«ацетилированіе нѣкоторыхъ амидопроизводныхъ рядовъ нафталина и хинолина». Опыты были предприняты для провѣрки возможности опредѣлить степень замѣщенія амина, равно какъ и вліяніе боковой цѣпи. Опыты велись при 210°. Вещества, съ которыми велись опыты, и полученные результаты, выраженные въ процентахъ, происшедшаго ацетилированія, даны въ слѣдующей таблицѣ:

	Получасовая скорость.	Предѣлъ.
Анилинъ	68,7	73,5
α—Нафтиламинъ	35,0	48,0
β—Нафтиламинъ	69,1	82,8
α—Тетрагидронафтиламинъ . .	63,3	—
β—Тетрагидронафтиламинъ . .	89,7	95,3

Эти опыты подтверждаютъ первое изъ вышеуказанныхъ положеній: вліяніе боковой цѣпи въ хинолинныхъ производныхъ и при этомъ методѣ дало тѣ же правильности, какъ и полученныя докладчикомъ при примѣненіи другого метода [1]).

	Получасовая скорость.	Предѣлъ.
Тетрагидрохинолинъ	16,8	35,4
Гидроортотолухинолинъ	1,2	23,7
Гидрометатолухинолинъ . . .	12,5	29,6
Гидропаратолухинолинъ	20,7	40,0

Въ ряду хинолина, смотря по относительному положенію боковой цѣпи, вліяніе ея или уменьшаетъ, или увеличиваетъ (пара-положеніе) процентъ ацетилированія.

7) Б. Н. Меншуткинъ дѣлаетъ предварительное сообщеніе «о дѣйствіи магнія на дигалоидопроизводныя этана и пропана». Работа начата болѣе года тому назадъ, но еще далеко не закончена, такъ какъ докладчикъ былъ лишенъ возможности изслѣдованія этой реакціи съ марта прошлаго года и могъ возобновить работу лишь въ январѣ сего года. Но въ виду заявленія Н. Д. Зелинскаго о намѣреніи изслѣдовать отношеніе дигалоидопроизводныхъ этана и пропана къ магнію [2]), докладчикъ, желая разработать до конца эту реакцію, поставленъ въ необходимость сообщить полученныя имъ пока, хотя и крайне неполныя, данныя.

Болѣе подробно изслѣдовано пока дѣйствіе магнія на бромистый этиленъ. Въ обычныхъ условіяхъ полученія магнійорганическихъ соединеній реакція идетъ здѣсь въ другомъ направленіи: выдѣляется этиленъ, сложнаго магнійорганическаго соединенія не образуется. При этомъ остается масло, въ эфирѣ нерастворимое; это масло, повидимому, является соединеніемъ бромистаго магнія съ нѣсколькими—вѣроятно 4—частицами эфира. Изъ него кристаллизуется соединеніе $MgBr_2.2C_4H_{10}O$; кристаллы эти легко теряютъ на воздухѣ одну частицу эфира. Изслѣдованіе этихъ соединеній продолжается.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. **33**, 414.

[2]) Ж. Р. Х. О. **35**, 88.

8) З. А. Погоржельскій сообщаетъ—«къ вопросу о полимеризаціи въ ряду галоидозамѣщенныхъ этиленовыхъ углеводородовъ». Хлористый изобутенилъ, получающійся при дѣйствіи хлора на изобутиленъ, способенъ полимеризоваться. Полимеръ представляетъ собою жидкость съ пріятнымъ запахомъ, кипящую около 208°—210° съ легкимъ разложеніемъ и безъ таковаго при 87°—88° при давленіи въ 10 мм. Отношеніе его къ брому и раствору марганцевокаліевой соли, равно какъ аналитическія данныя, полученныя при опредѣленіи въ немъ хлора, водорода и углерода, ясно указываютъ на его непредѣльный характеръ, а опредѣленіе частичнаго вѣса по способу Рауля позволяетъ придать ему эмпирическую формулу $C_8H_{14}Cl_2$.

Изслѣдованіе продолжается и съ другими галоидозамѣщенными этиленовыхъ углеводородовъ.

Цѣль этой замѣтки — желаніе докладчика сохранить за собою возможность подробной разработки затронутаго имъ вопроса.

9) З. А. Погоржельскій сообщаетъ — «отношеніе брома и іода къ изобутилену». При дѣйствіи брома на изобутиленъ въ присутствіи воды получаются, кромѣ бромистаго изобутилена $C_4H_8Br_2$ [1]) трибромизобутанъ $C_4H_7Br_3$ и третичный бромистый бутилъ, давшій при дѣйствіи воды триметилкарбинолъ съ присвоенными ему температурами плавленія и кипѣнія.

При изслѣдованіи воды, въ присутствіи которой велось бромированіе, оказалось, что она содержитъ триметилкарбинолъ и окись изобутилена, при выдѣленіи которой среда все время была кислая (отсаливаніе производилось глауберовой солью, азотнокислымъ каліемъ, хлористымъ кальціемъ и, наконецъ, въ одномъ случаѣ хлористымъ магніемъ). Присутствіе въ водѣ изобутиленгликола и изомаслянаго алдегида доказано А. И. Горбовымъ [2]).

При дѣйствіи іода на изобутиленъ въ водномъ растворѣ іодистаго калія іодсодержащихъ продуктовъ не найдено, найдены лишь триметилкарбинолъ и окись изобутилена. Образованіе въ этомъ случаѣ перваго продукта понятно, разъ въ средѣ присутствуетъ іодистый водородъ, выдѣляющійся при образованіи окиси; образованіе послѣдней можно представить или такъ:

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + J_2 = (CH_3)_2CJ{-}CH_2J \; ; \quad (CH_3)_2CJ{-}CH_2J + H_2O = (CH_3)_2C(OH){-}CH_2J + HJ \; ;$$

[1]) Linnemann, Lieb. A. 162.

[2]) Ж. Р. Х. О. 19. 621.

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ COH \\ | \\ CH_2J \end{array} = \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ C \diagdown \\ | \quad O \\ CH_2 \diagup \end{array} + JH;$$

или, допуская предварительный гидролизъ іода на іодистый водородъ и іодноватистую кислоту, такъ:

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{array} + HJO = \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ COH \\ | \\ CH_2J \end{array}; \quad \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ COH \\ | \\ CH_2J \end{array} = \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ C \diagdown \\ | \quad O \\ CH_2 \diagup \end{array} + JH$$

Окисей при упомянутыхъ реакціяхъ получается немного, такъ что на нихъ слѣдуетъ смотрѣть лишь какъ на случай образованія окиси. Что касается количества триметилкарбинола при реакціи съ іодомъ, то послѣднюю можно рекомендовать какъ способъ полученія даннаго спирта.

При всѣхъ опытахъ изобутиленъ готовился изъ іодистаго изобутила и щелочи, растворенной въ сильно разбавленномъ спиртѣ (C_4H_9J — 10 ч., КНО — 10 ч., $C_2H_5(OH)$ — 5 ч., H_2O — 7 ч.); при этомъ реакція не сопровождается обычными толчками, газъ выдѣляется равномѣрно, изобутилэтиловаго эѳира образуется крайне мало, а изобутилена больше, чѣмъ при опытахъ по указанію А. М. Бутлерова [1]).

С. А. Толкачевъ сообщаетъ:

10) Отъ имени В. Яворскаго — «Синтезъ кислотъ β-оксигидросорбиноваго и сорбиноваго ряда».

а) Статья первая. — Дёбнеръ въ 1900 г. синтезировалъ впервые сорбиновую кислоту и нѣкоторыя другія кислоты этого ряда (β-винилакриловую, γ-метилсорбиновую и γ, ε-диметилсорбиновую) при нагрѣваніи смѣси кротоноваго алдегида или его гомологовъ съ малоновой кислотой въ присутствіи пиридина. Выходы получающихся при этомъ кислотъ невелики: такъ для сорбиновой кислоты — около 30% теоретическаго, а γ-метилсорбиновую кислоту не удалось изолировать въ количествѣ, достаточномъ даже для опредѣленія температуры плавленія.

Съ этой же цѣлью я, по предложенію проф. С. Н. Реформатскаго, воспользовался его общимъ синтезомъ β-оксикислотъ для полученія кислотъ β-оксигидросорбиноваго ряда, съ тѣмъ, чтобы, по

---

[1]) Lieb. A. 144. 19.

выдѣленіи изъ нихъ частицы воды, перейти къ соотвѣтствующимъ кислотамъ сорбиноваго ряда.

При дѣйствіи цинка на смѣсь молекулярныхъ количествъ кротоноваго алдегида и бромуксуснаго эфира, согласно этому синтезу, получается цинкбромалкоголятъ эфира β-оксигидросорбиновой кислоты, который, по разложеніи, даетъ и самъ оксиэфиръ.

Оксиэфиръ жидкость т. кип. 100° при 12 мм.; $M_D = 41,8858$; $d_4^{19,68} = 1,01761$; $d_4^{27,9} = 1,00788$. Онъ уже на холоду нацѣло обмыливается 20%-ымъ растворомъ $Ba(OH)_2$.

β-оксигидросорбиновая кислота

$$CH_3 - CH = CH - CH(OH) - CH_2 - COOH$$

маслообразная жидкость; въ водѣ и петролейномъ эфирѣ не растворима, легко растворима въ спиртѣ. Выходъ ея около 37% теоретическаго.

Оксикислота очень легко теряетъ частицу воды. Двухчасовое кипяченіе ея съ 20%-ымъ растворомъ $Ba(OH)_2$ или съ 10%-ымъ растворомъ NaOH ведетъ къ образованію непредѣльной кислоты въ количествѣ 95%; при двухчасовомъ кипяченіи съ 10%-ой H_2SO_4, или при восьмичасовомъ нагрѣваніи ея при 100° въ запаянной трубкѣ съ 3%-ой H_2SO_4 получается около 70% непредѣльной кислоты и еще непредѣльный углеводородъ; при двухсуточномъ кипяченіи съ водой образуется около 50% непредѣльной кислоты.

Полученная αβ-γδ-непредѣльная кислота и есть сорбиновая кислота

$$CH_3 - CH = CH - CH = CH - COOH$$

Кристаллизуется въ иголочкахъ; т. пл. 134°—трудно растворима въ водѣ и петролейномъ эфирѣ. Выходъ около 57% теоретическаго.

б) Статья вторая. — При дѣйствіи цинка на смѣсь молекулярныхъ количествъ кротоноваго алдегида и бромпропіоноваго эфира получается цинкбромалкоголятъ эфира α-метил-β-оксигидросорбиновой кислоты, переходящій, послѣ разложенія, въ оксиэфиръ.

Оксиэфиръ—жидкость въ т. кип. 110°—112° при 15 мм. Обмыливается нацѣло уже на холоду 20%-ымъ растворомъ $Ba(OH)_2$.

α-метил-β-оксигидросорбиновая кислота

$$CH_3 - CH = CH - CH(OH) - CH.CH_3 - COOH$$

маслообразная жидкость; нерастворима въ водѣ и петролейномъ эфирѣ, легко растворима въ спиртѣ. Соли Ka, Na, Ba, Mn и Co растворимы въ водѣ, соли же Ag, Pb, Fe, Ni и Hg (окисная) нерастворимы. Выходъ оксикислоты около 35% теоретическаго.

Оксикислота эта гораздо устойчивѣе своего предыдущаго гомолога, и отпаденіе частицы воды удается вызвать только 14-ти часовымъ нагрѣваніемъ при 170°—180° въ запаянной трубкѣ съ 20°/₀ растворомъ NaHO или трехчасовымъ кипяченіемъ съ 20°/₀-ой H_2SO_4. Въ первомъ случаѣ образуется около 95°/₀ непредѣльной кислоты, а во второмъ около 70°/₀, и еще непредѣльный углеводородъ.

Полученная при этомъ непредѣльная кислота — α-метилсорбиновая — $CH_3 — CH = CH — CH = C.CH_3 — COOH$ кристаллизуется въ тонкихъ иглахъ; т. пл. 90° — 92°; трудно растворима въ водѣ и петролейномъ эфирѣ. При продолжительномъ стояніи превращается въ масло. Выходъ около 60°/₀ теоретическаго.

Соли—Na, K, Ca, Ba и Mg легко растворимы въ водѣ; соли же Ag, Cu, Pt, Ni, Fe, Pb, Mn, Zn и Hg (окисная) нерастворимы.

При замѣнѣ бромпропіоноваго эфира нормальнымъ броммасляннымъ получается эфиръ α-этил-β-оксигидросорбиновой кислоты — жидкость съ т. кип. 128°—130° при 15 мм. Свойства этого оксиэфира и соотвѣтствующей оксикислоты тождественны со свойствами предыдущаго гомолога. Отпаденіемъ частицы воды отъ этой оксикислоты получается α-этилсорбиновая кислота

$$CH_3 — CH = CH — CH = C.C_2H_5 — COOH,$$

кристаллизуется въ тонкихъ иглахъ съ т. пл. 75° — 77°, и одинакова по свойствамъ съ α-метилсорбиновой кислотой.

Выходы оксикислоты около 37°/₀ теоретическаго, а непредѣльной — 55°/₀.

в) Статья третья. — При дѣйствіи цинка на смѣсь молекулярныхъ количествъ кротоноваго алдегида и бромизомаслянаго эфира получается цинкбромалкоголятъ эфира αα-диметил-β-оксигидросорбиновой кислоты, который, послѣ разложенія, даетъ оксиэфиръ.

Оксиэфиръ—жидкость съ т. кип. 118°—120° при 17 мм. Обмыливается такъ же легко какъ и его предыдущіе гомологи.

αα-диметил-β-оксигидросорбиновая кислотота

$$CH_3 — CH = CH — CH(OH) — C(CH_3)_2 — COOH$$

маслообразная жидкость; нерастворима въ водѣ и петролейномъ эфирѣ, легко — въ спиртѣ. Натріевая соль кристаллизуется въ шестисторонних табличкахъ, плавящихся при 110°. Серебряная соль нерастворима въ водѣ. Выходъ оксикислоты около 47°/₀ теоретическаго.

Оксикислота эта, при нагрѣваніи въ теченіе 14 часовъ при 170°—180° съ 20°/₀-ымъ растворомъ NaOH, остается неизмѣнной;

восьмичасовое же нагрѣваніе ея при той же температурѣ въ запаянной трубкѣ съ 20%-ой H_2SO_4 ведетъ къ образованію углеводорода, соотвѣтствующей же кислоты сорбиноваго ряда — αα-диметилсорбиновой — не получается.

Приведенные случаи перехода кислотъ β-оксигидросорбиноваго ряда въ соотвѣтствующія кислоты сорбиноваго ряда позволяютъ слѣдующимъ образомъ пополнить правило распаденія β-оксикислотъ: при отпаденіи частицы воды отъ β-оксикислотъ гидроксилъ уводитъ атомъ водорода отъ сосѣднихъ съ нимъ группъ CH_2 или CH, и при этомъ отъ гидрогенизированнаго γ-углероднаго атома только въ тѣхъ случаяхъ, если этотъ углеродный атомъ не соединенъ со слѣдующимъ двойной связью.

Кромѣ того, β-оксикислоты съ группой CH_2 въ α-положеніи теряютъ частицу воды гораздо легче, чѣмъ кислоты съ группой CH въ томъ же положеніи.

Условія, наиболѣе благопріятныя для отпаденія воды отъ β-оксигидросорбиновыхъ кислотъ и при которыхъ получаются почти теоретическіе выходы кислотъ сорбиноваго ряда, заключаются въ нагрѣваніи оксикислотъ съ водными растворами ѣдкихъ щелочей.

Указанія на подобное водоотнимающее дѣйствіе ѣдкихъ щелочей не удалось найти въ литературѣ (въ изслѣдованіяхъ Фиттига при нагрѣваніи β-оксикислотъ съ ѣдкими щелочами, только 25%—42% оксикислоты претерпѣваютъ измѣненіе).

Хорошіе выходы получающихся въ описанныхъ синтезахъ оксикислотъ (30% — 45% теоретич.) и непредѣльныхъ кислотъ (55%—60% теоретич.) даютъ право сдѣлать тотъ выводъ, что, во первыхъ, предложенный синтезъ служитъ весьма удобнымъ и общимъ методомъ полученія кислотъ β-оксигидросорбиноваго ряда, въ которомъ до сихъ поръ еще не было извѣстно ни одного представителя; а, во-вторыхъ, что синтезъ этотъ примѣнимъ и для полученія кислотъ сорбиноваго ряда, имѣющихъ въ α-положеніи хотя бы одинъ водородный атомъ.

11) Отъ имени Л. А. Чугаева — «къ характеристикѣ ментена, полученнаго по ксантогеновому методу изъ *l*-ментола». Изучая полученный мною высокодѣятельный ментенъ [1]), я остановился ближе на слѣдующихъ его превращеніяхъ:

1) Присоединеніе бромистаго водорода въ уксуснокисломъ растворѣ (при сильномъ охлажденіи) привело къ образованію ментил-

---

[1]) Berl. Ber. 32, 3332.

бромида, почти недѣятельнаго, слѣдовательно, главнымъ образомъ, третичнаго, т. к. 110—111° при 15 мм.; $[\alpha]_D = + 2,84°$; $d^{20°}_{4°} = 2,1742$; $n^{20}_D = 1,49039$; $MR = 53,96$ вмѣсто 53,91.

2) Присоединеніе CCl_3COOH по Рейхлеру и омыленіе полученнаго эфира алкогольнымъ амміакомъ дало недѣятельный третичный ментолъ, идентичный съ ментоломъ Байера и Рейхлера, т. к. 105° при 20 мм.; $d^{20°}_{4°} = 0,9023$.

Въ обоихъ случаяхъ сильно дѣятельный ментенъ нацѣло, или почти нацѣло, лишается способности вращать плоскость поляризаціи свѣта.

3) Присоединеніе хлористаго нитрозила къ ментену даетъ бимолекулярный нитрозохлоридъ, отчасти мной уже описанный [1]).

Изъ него при отщепленіи HCl алкогольной щелочью полученъ нитрозоментенъ, сильно вращающій плоскость поляризаціи влѣво, $[\alpha]_D = - 59,88°$ (въ алкоголѣ $c = 24,81$); т. пл. 62—63°.

По оптическимъ свойствамъ вещество это, природа котораго установлена анализами и опредѣленіемъ молекулярнаго вѣса, рѣзко отличается отъ соединенія, описаннаго Кремеромъ и его учениками [2]). При гидролизѣ въ присутствіи соляной кислоты оно даетъ кетонъ съ т. к. 112°, вращающій плоскость поляризаціи свѣта влѣво $[\alpha]_D = - 77,97°$; $d^{20°}_{4°} = 0,9158$; $n^{20}_D = 1,47309$; $MR = 46,57$ вмѣсто 45,82. Инкрементъ объясняется сосѣдствомъ двойной связи съ карбониломъ.

Возстановленіе кетона избыткомъ натрія въ алкогольномъ растворѣ дало *l*-ментолъ съ примѣсью какого-то жидкаго, ближе не изслѣдованнаго тѣла (можетъ быть этиловаго эфира) [3]). Ментолъ былъ переведенъ въ ксантогеновую соль и могъ быть затѣмъ характеризованъ полученіемъ двухъ весьма характерныхъ производныхъ: ксантогенамида $C_{10}H_{19}OCSNH_2$ и имидоксантида $C_6H_5C{=}N{-}C_6H_5$ (при C: $SCSOC_{10}H_{19}$).

Изъ перваго вещества ментолъ легко можетъ быть регенерированъ in substantia.

Такимъ образомъ, мнѣ удалось осуществить замкнутый циклъ превращеній, а именно: исходя изъ ментола, черезъ ксантогеновый эфиръ, ментенъ, нитрозохлоридъ, нитрозоментенъ и ментенонъ вновь возвратиться къ первоначальному ментолу.

---

[1]) Berl. Ber. 32, 3332. Прот. Р. Ф. Х. О. за 1902 г. № 8.

[2]) Am. Ch. Journ. 16, (*1894*); 18, (*1896*).

[3]) Cp. S. Baer. Inaug. Diss. Leipzig. *1858*.

Совокупность всѣхъ описанныхъ здѣсь реакцій подтверждаетъ, что ментену, полученному при помощи ксантогеновой реакціи и ментенону, который ему соотвѣтствуетъ, слѣдуетъ приписать такое строеніе:

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH_3 & \\
 & | & \\
 & CH & \\
 & \diagup \quad \diagdown & \\
H_2C & & CH_2 \\
| & & | \\
H_2C & & CH \\
 & \diagdown \quad \diagup\!\!\diagup & \\
 & C & \\
 & | & \\
 & CH & \\
 & \diagup \quad \diagdown & \\
CH_3 & & CH_3
\end{array}
\qquad\qquad
\begin{array}{ccc}
 & CH_3 & \\
 & | & \\
 & CH & \\
 & \diagup \quad \diagdown & \\
H_2C & & CH_2 \\
| & & | \\
HC & & CO \\
 & \diagdown\!\!\diagdown \quad \diagup & \\
 & C & \\
 & | & \\
 & CH & \\
 & \diagup \quad \diagdown & \\
CH_3 & & CH_3
\end{array}
$$

12) Отъ имени Л. А. Чугаева—«о ксантогеновой реакціи». Замѣченная много легкая разлагаемость нѣкоторыхъ ксантогеновыхъ соединеній, позволяющая получать изъ нихъ въ гладкой реакціи непредѣльные углеводороды, дала мнѣ поводъ подробнѣе изслѣдовать этотъ вопросъ, представляющій интересъ, между прочимъ, съ точки зрѣнія химической динамики. Въ качествѣ объектовъ служили производныя ментола. Вновь были изучены два класса ксантогеновыхъ производныхъ—тіоангидриды и имидоксантиды.

1) Тіоангидридъ ментилксантогеновой кислоты можетъ быть полученъ различными способами. Наиболѣе удобной является слѣдующая реакція, до сихъ поръ еще не описанная. Къ раствору ксантогеновой соли въ индифферентномъ растворителѣ прибавляется понемногу теоретическое количество хлористаго бензоила, и смѣсь нагрѣвается для окончанія реакціи 2—3 часа на водяной банѣ. Взаимодѣйствіе вѣроятно происходитъ по слѣдующему уравненію.

$$\begin{matrix} C_{10}H_{19}OCSSNa \\ C_{10}H_{19}OCSSNa \end{matrix} + C_6H_5COCl = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{19}OCS \\ C_{10}H_{19}OCS \end{matrix}\right\rangle S + NaCl + C_6H_5COSNa$$

Вещество представляетъ золотисто-желтые листочки съ т. пл. 148°—149°; $[\alpha]_D = -54{,}66°$ (въ бензолѣ $c = 2{,}0226$), трудно растворимые въ холодномъ спиртѣ. Составъ его провѣренъ анализомъ, а также опредѣленъ молекулярный вѣсъ по Раулю. При нагрѣваніи тіоангидридъ начинаетъ разлагаться немного выше точки плавленія. Разложеніе совершается весьма энергично между 160°—170° и, какъ показало изслѣдованіе, въ существенныхъ чертахъ происходитъ по уравненію:

$$(C_{10}H_{19}OCS)_2S = C_{10}H_{18} + C_{10}H_{19}OH + CS_2 + CSO$$

Ментолъ былъ характеризованъ, какъ таковой, и при помощи ряда производныхъ. Ментенъ имѣлъ слѣдующія свойства: т. к. 167° — 168°; $[\alpha]_D = + 115,58°$; $d^{20°}_{4°} = 0,8118$; $n^{20}_D = 1,45202$. *MR* = 45,86 вмѣсто 45,63. Приготовленный изъ него нитрозохлоридъ показывалъ въ бензольномъ растворѣ ($c = 4,7086$) $[\alpha]_D = + 231,6$.

2) Отвѣчающій ментолу 1,2-дифенил-3-*l*-ментолимидоксантидъ уже былъ мною описанъ [1]). При нагрѣваніи и это соединеніе разлагается съ выдѣленіемъ газа, хотя нѣсколько труднѣе предыдущаго. Разложеніе, довольно энергично протекающее при температурѣ около 190°, отвѣчаетъ слѣдующему уравненію:

$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}C = N - C_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\; SCSOC_{10}H_{19} \end{array} = C_{10}H_{18} + \begin{array}{c} C_6H_5C = N - C_6H_5 \\ | \\ SH \end{array} + CSO$$

Тіобензанилидъ нетрудно было выдѣлить изъ остатка въ перегонной колбѣ и характеризовать по точкѣ плавленія, анализу и по способности растворяться въ щелочахъ. Ментенъ имѣлъ такія свойства: т. к. 167°—168°; $d^{20}_4 = 0,8130$; $[\alpha]_D = + 113,7°$.

Сопоставляя эти наблюденія съ предыдущими, мы должны придти къ заключенію, что специфическая особенность легко разлагаться съ образованіемъ непредѣльнаго углеводорода широко распространена среди ксантогеновыхъ дериватовъ самыхъ разнообразныхъ типовъ.

До сихъ поръ она отмѣчена для ксантогеновыхъ эфировъ, диксантогенидовъ, ксантогеновыхъ амидовъ, тіоангидридовъ и имидоксантидовъ.

Замѣчательно также, что во всѣхъ этихъ случаяхъ получается одинъ и тотъ же высокодѣятельный ментенъ съ весьма близкими свойствами.

13) Отъ имени Л. А. Чугаева—«о ментенахъ различнаго происхожденія». Цѣль работы заключается въ сравненіи между собою ментеновъ, приготовленныхъ различными способами изъ *l*-ментола.

Для каждаго углеводорода опредѣлялись физическія константы и изучалось отношеніе къ хлористому нитрозилу.

1) Ментены изъ хлористаго ментила. Хлоридъ, приготовленный изъ ментола и PCl_5, подвергался фракціонированному разложенію. Первыя двѣ фракціи получены съ помощью алкогольной щелочи при нагрѣваніи на водяной банѣ. Они оказались въ главной массѣ со-

---

[1]) Berl. Ber. 35, 2470.

стоящими изъ Δ_3 ментена. Отъ углеводорода, получающагося при помощи ксантогеновой реакціи, они отличались только меньшимъ вращеніемъ. Оба даютъ правовращающіе нитрозохлориды. Оставшійся послѣ двукратной обработки щелочью постоянный хлоридъ нагрѣвался въ запаянныхъ трубкахъ съ избыткомъ трипропиламина. Реакція совершается только при 240°. Она сопровождается образованіемъ газа (пропилена). Изъ продуктовъ ея выдѣленъ ментенъ, также оказавшійся идентичнымъ съ ментеномъ Δ_3. Тотъ же самый ментенъ былъ полученъ мною при повтореніи опытовъ А. М. Беркенгейма и Рейхлера изъ сырого хлористаго ментила. Лѣвовращающій ментенъ, наоборотъ, ни въ одномъ случаѣ полученъ не былъ. Такимъ образомъ разложеніе хлористаго ментила ведетъ, главнымъ образомъ, къ образованію праваго Δ_3 ментена. Этотъ выводъ подтверждаютъ данныя, полученныя Толлочко въ лабораторіи Е. Е. Вагнера еще въ 1894 году.

2) Ментенъ, полученный авторомъ изъ ментола и B_2O_3 при нагрѣваніи въ запаянныхъ трубкахъ, въ противоположность предыдущему даетъ только слѣды нитрозохлорида. Въ то же время онъ отличается и болѣе низкимъ удѣльнымъ вѣсомъ, и ничтожной величиной вращенія. Послѣднее обстоятельство нельзя отнести на счетъ примѣси ментана, ибо окисленіе углеводорода перманганатомъ не оставляетъ замѣтнаго остатка. По всей вѣроятности мы имѣемъ здѣсь дѣло съ однимъ изъ слѣдуюшихъ двухъ возможныхъ по теоріи изомеровъ ментена:

```
        CH3                    CH3
         |                      |
         CH                     CH
       /    \                 /    \
   H2C        CH2         H2C        CH2
    |          |           |          |
   H2C        CH2         H2C        CH2
       \    /                 \    /
         C                      CH
         ‖                      |
         C                      C
       /   \                  /   \\
    CH3     CH3            CH3     CH2
```

Можно думать, что аналогичные препараты ментена уже имѣли въ рукахъ Брюль, Іошида и нѣкоторые другіе изслѣдователи. Вопросъ этотъ по своему интересу нуждается въ дальнѣйшей разработкѣ. Изслѣдованіе продолжается.

14) Отъ имени А. П. Лидова — «о газѣ Фипсона». Авторъ излагаетъ результаты своихъ опытовъ надъ разложеніемъ дициана

металлическимъ желѣзомъ при высокой температурѣ. Эта реакція, повидимому, протекаетъ въ двухъ различныхъ направленіяхъ. Если пропускается диціанъ черезъ накаленное уже заранѣе до высокой температуры желѣзо, то газъ разлагается съ образованіемъ моноціана и выдѣленіемъ половиннаго количества углерода и азота въ свободномъ состояніи, т. е. изъ одного объема газа при этомъ получается полтора объема; если же диціанъ взаимодѣйствуетъ съ желѣзомъ сначала при невысокой температурѣ, то происходитъ сперва поглощеніе диціана, а при дальнѣйшемъ прокаливаніи этого образовавшагося соединенія образуется типичный инертный углеродистый газъ только съ большимъ трудомъ, и то не вполнѣ сгорающій съ окисью мѣди.

15) Отъ имени А. П. Лидова и студ. Г. Н. Гулинова — «о составѣ инфузорной земли (кизельгура) изъ Тифлиса».—Изслѣдованный образецъ кизельгура чисто бѣлаго цвѣта былъ доставленъ д-ромъ Н. А. Сахаровымъ и взятъ имъ изъ ближайшихъ окрестностей Тифлиса, гдѣ это мѣсторожденіе инфузорной земли разрабатывается въ незначительномъ количествѣ для мѣстныхъ надобностей.

Образецъ выгодно отличается замѣчательною чистотою; содержаніе органическихъ веществъ настолько незначительно, что при прокаливаніи масса пріобрѣтаетъ едва замѣтный сѣроватый оттѣнокъ.

Изслѣдованный кизельгуръ имѣлъ слѣдующій составъ:

Гигроскопической воды (потеря въ вѣсѣ при высушиваніи до постояннаго вѣса надъ сѣрной кислотой)	1,68%
Потери при прокаливаніи или химической воды и органическихъ веществъ, за вычетомъ углекислоты	6,02 »
Кремнекислоты	90,71 «
Углекислоты	0,50 »
Окиси желѣза и глинозема	0,72 »
Извести	0,57 »
Магнезіи	0,02 »

Нерастворимый въ ѣдкихъ щелочахъ остатокъ, состоящій изъ углекислыхъ солей щелочноземельныхъ металловъ, кремнекислыхъ солей желѣза и глинозема (глины) и кристаллической кремнекислоты (песка)—5,41%.

Въ виду выдающейся чистоты этой инфузорной земли, помимо чисто техническихъ примѣненій (силикатъ, пористый кирпичъ и

т. п.), она могла бы найти примѣненіе, какъ подходящій матеріалъ для приготовленія фильтровъ для питьевой воды.

16) Отъ имени К. В. Харичкова—«о примѣнимости метода Дюма для опредѣленія азота въ газовыхъ смѣсяхъ». Азотъ въ газовыхъ смѣсяхъ опредѣляютъ при современныхъ газоаналитическихъ методахъ обыкновенно по разности, послѣ опредѣленія всѣхъ остальныхъ составныхъ частей. Такой ходъ анализа является слишкомъ сложнымъ въ тѣхъ случаяхъ, когда только требуется знать количество инертнаго, негорючаго остатка (азота, аргона и пр.), что имѣетъ мѣсто при анализахъ водяного, генераторнаго газовъ, а также натуральнаго газа и карбуризованнаго воздуха. По опытамъ К. В. Харичкова въ этомъ случаѣ можно пользоваться методомъ Дюма съ нѣкоторыми видоизмѣненіями. Именно, стеклянная трубка замѣняется короткой желѣзной трубкой, снабженной холодильниками (на подобіе трубки Дрешмита) для предохраненія пробокъ отъ пригоранія; углекислота получается въ отдѣльномъ приборѣ. Способъ манипулированія—такой же, какъ и при обычномъ анализѣ. Опытъ выполняется быстро и согласіе результатовъ съ таковыми же обыкновеннаго газоваго анализа достаточное.

17) Отъ имени Вл. В. Марковникова—«изъ области циклическихъ соединеній». Окисленіе ментона, пулегона и β-метилциклогексанона. Кислоты пировинныя вращающая и рацемическая и ихъ ангидриды».

18) Отъ имени студ. Е. Пржевальскаго—«полученіе α-метиладипиновой кислоты».

Полученъ 103-й протоколъ засѣданія Отдѣленія Химіи Императорскаго Общества любителей Естествознанія, Антропологіи и Этнографіи. Протоколъ содержитъ доклады студ. Е. Пржевальскаго, Л. А. Чугаева и И. А. Цѣликова.

ПОПРАВКА.

Въ спискѣ членовъ Совѣта Р. Ф. Х. Общ. (стр. XVIII) вмѣсто И. Ф. Шредеръ должно быть: Н. С. Курнаковъ. Въ Совѣтѣ Отд. Химіи (стр. XIX): вицепредсѣдатели: С. А. Пржибытекъ и Н. С. Курнаковъ, а И. Ф. Шредеръ членъ Совѣта.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

О химической энергіи въ связи съ явленіями представляемыми радіемъ.

Н. Бекетова.

Свойства открытаго г-жей Кюри (Складовской) элемента радія, выразившіяся въ необыкновенныхъ явленіяхъ непрерывнаго истеченія энергіи и, повидимому, выдѣленія какихъ-то матеріальныхъ частицъ (предпол. электроновъ), обратили, на себя всеобщее вниманіе не только физиковъ и химиковъ, но и вообще образованной публики. Изслѣдованія и предположенія появились въ множествѣ; были высказаны, конечно, и различныя предположенія для объясненія загадочныхъ явленій, производимыхъ радіемъ. Казалось, что эти явленія не имѣютъ никакой аналогіи съ доселѣ извѣстными— они прямо кажутся съ перваго раза чудесными. То ученые спрашиваютъ себя, откуда же берется энергія, постоянно выдѣляющаяся изъ вещества радія, когда ему никакой энергіи не сообщали; съ другой стороны часть этихъ лучей почти тождественна съ катодными лучами, которые сами, какъ думаютъ физики, представляютъ токъ (или эманацію) сильно наэлектризованныхъ, почти безконечно малыхъ по вѣсу матеріальныхъ частицъ, которыя названы электронами; но въ явленіи катодныхъ лучей по крайней мѣрѣ нѣтъ ничего противорѣчащаго самой основной, можно сказать міровой, теоріи сохраненія силъ. Чтобы получить явленіе катодныхъ лучей въ круксовыхъ и подобныхъ имъ трубкахъ необходимо однако сообщить катоду сильнаго напряженія электрическій зарядъ—для полученія котораго тратится механическая или химическая энергія. Въ случаѣ же радія проявляется и выдѣленіе энергіи и даже эманація быстро двигающихся и заряженныхъ частицъ съ весьма энергическими не только физическими, но и физіологическими свойствами. Все это очень заинтересовало и меня, какъ химика-динамиста. Химическая

энергія меня всегда занимала и я самъ не разъ высказывалъ гипотезы для ея разъясненія — вотъ я и обращаюсь для разъясненія явленій радія съ помощью ихъ и для нѣкотораго подтвержденія не разъ высказанныхъ мною мыслей.

Что же такое химическая энергія и чѣмъ главнымъ образомъ отличается она отъ другихъ формъ энергіи? По моему мнѣнію она отличается отъ другихъ формъ энергіи тѣмъ, что ее нельзя ничѣмъ обнаружить и ничѣмъ удалить, какъ только химическими соединеніями или разложеніями. Нагрѣтое, наэлектризованное, или напр. фосфоресцирующее вещество (вызванное однако дѣйствіемъ свѣта) болѣе или менѣе быстро теряется или излучается или передается окружающей матеріи. Химическая же энергія, присущая элементамъ, не теряется и цѣлыми безконечными величинами времени; но зато легко или почти мгновенно теряется (или выдѣляется) при химическомъ соединеніи элементовъ. Возьмемъ напр. опилки алюминія или олова или кусочекъ калія и бросимъ ихъ въ бромъ— тотчасъ же происходитъ возгораніе, почти взрывъ и получается сравнительно очень индифферентное бромистое соединеніе (особенно для калія); иногда правда необходимо вызвать такое проявленіе химической энергіи нагрѣваніемъ, но всѣ знаютъ, что затраченная энергія составляетъ безконечно малую часть той энергіи, которая освобождается при химическомъ соединеніи; напр. никто не усумнится въ томъ, что если бы вся наша атмосфера и даже все міровое пространство было бы наполнено смѣсью водорода и кислорода, то достаточно было бы небольшой искры въ одномъ мѣстѣ, чтобы вызвать взрывъ, то есть выдѣлить громадный запасъ химической энергіи, присущей этимъ двумъ элементамъ. Мы ежедневно присутствуемъ при этомъ чудѣ и такъ къ нему привыкли, что и не замѣчаемъ его загадочности и не спрашиваемъ себя, откуда же берется этотъ запасъ энергіи. Единственный отвѣтъ тотъ, что эта энергія присуща элементамъ, что она потенціальна. Потенціальная энергія присуща и частицамъ, составляющимъ газъ, и проявляется въ видѣ упругости; охлаждая или сжимая газы, мы вызываемъ ихъ взаимное притяженіе и они, сгущаясь въ жидкость, выдѣляютъ свою энергію въ видѣ теплоты. Газовая энергія вполнѣ опредѣлена физиками; ими даже вычислена быстрота движенія частицъ газа для каждой температуры. Ближайшій аналогъ сгущенія газовъ въ жидкости и обратное явленіе распаденія жидкости опять на газодвижущіяся частицы, то есть испареніе, представляютъ химическія явленія соединенія и диссоціаціи и здѣсь мы видимъ то же самое, то есть

сколько теплоты выдѣлилъ газъ при своемъ сгущенiи въ жидкость, столько же потребуется теплоты, чтобы превратить обратно въ газъ то же количество жидкости. Однако, не смотря на такую ясную аналогiю, на которую не разъ указывали ученые и въ особенности С. К. Девиль, открывшiй явленiя диссоцiацiи, не сдѣлано было попытокъ для того, чтобы провести аналогiю дальше — повидимому потому, что дальнѣйшее объясненiе причины химической энергiи, присущей элементамъ, уже выходитъ за предѣлы опыта и тогда какъ мы имѣемъ нѣсколько способовъ прослѣдить, изучить, измѣрить и довольно точно вычислить скорость движенiя частицъ разныхъ газовъ, мы пока еще не имѣемъ опытнаго пути для разъясненiя явленiя химической энергiи. Тѣмъ не менѣе врядъ ли можно сомнѣваться, что химическая энергiя, легко выдѣляемая въ видѣ теплоты или электричества, и снова возвращенная частичкамъ элементовъ затратою въ каждомъ данномъ случаѣ опредѣленнаго количества тепла или электричества, могла бы состоять въ чемъ нибудь другомъ, какъ не въ движенiи атомовъ элементовъ, движенiи, интенсивность котораго зависитъ повидимому отъ свойствъ или строенiя атома (опредѣляемаго его мѣстомъ въ перiод. сист. элементовъ) въ свободномъ состоянiи и отъ остаточной энергiи въ состоянiи соединенiя.

Характеръ этого движенiя намъ, конечно, неизвѣстенъ и пока не доступенъ для изученiя, но нѣкоторыя предположенiя были уже сдѣланы, при чемъ приходится касаться и вопроса о строенiи атомовъ. Такъ Томсонъ полагаетъ, что атомы представляютъ кольцеобразныя вихревыя скопленiя эфира. Я съ своей стороны высказалъ мысль, что атомы элементовъ не могутъ представлять неподвижную систему и также представляютъ нѣкоторое подобiе вихревого движенiя разнообразныхъ формъ въ извѣстныхъ предѣлахъ. Развивая это представленiе я уже высказалъ мысль, что при столкновенiи двухъ атомныхъ системъ, принадлежащихъ къ противоположнымъ по свойствамъ элементамъ (электроположительные и электроотрицательные), т. е. обладающимъ какъ бы противоположными движенiями, они взаимно уничтожаютъ большую или меньшую часть этого движенiя, теряя слѣдовательно при этомъ соотвѣтствующую часть своей первоначальной энергiи. Слѣдствiемъ этой потери движенiя является уменьшенiе объема, которое, какъ я показалъ въ своей статьѣ — «Объ избирательномъ химическомъ сродствѣ» — соотвѣтствуетъ потери энергiи въ видѣ теплоты, а въ нѣкоторыхъ сходныхъ химическихъ случаяхъ соединенiя даже прямо ему пропорцiонально. Такое измѣненiе объема при соединенiи ясно показываетъ, что опредѣ-

ляемые нами такъ называемые относительные объемы атомовъ нисколько не выражаютъ дѣйствительнаго отношенія ихъ объемовъ, а представляютъ объемы ихъ движеній и чѣмъ энергичнѣе элементъ (т. е. чѣмъ онъ болѣе способенъ выдѣлять теплоты при своемъ соединеніи), тѣмъ эти объемы больше — таковы напр. атомные объемы щелочныхъ металловъ и галоидовъ. Такимъ образомъ измѣненіе объема при соединеніи я считаю прямымъ доказательствомъ присущаго атомамъ элементовъ движенія. Каково же происхожденіе химической энергіи, то есть предполагаемаго необыкновенно быстраго вращательнаго (вихреобразнаго) движенія? Въ своей давнишней статьѣ «Динамическая сторона химическихъ явленій» (Ж. Р. Х. О. *1880* г. т. 12, стр. 1) я уже указывалъ на возможное происхожденіе живой силы, присущей элементамъ, а именно на вѣроятное образованіе элементовъ изъ матеріи въ наибольшемъ, какъ я тогда назвалъ, ультра-динамическомъ состояніи. Я не измѣнилъ своего взгляда и въ настоящее время, то есть черезъ двадцать лѣтъ; я и теперь держусь того мнѣнія, что недѣлимые химически атомы образовались скопленіемъ болѣе тонкой матеріи (эфиръ ли это или предполагаемые въ послѣднее время физиками электроны), находящейся въ ультра-динамическомъ состояніи, то есть такой, частицы которой обладаютъ, сравнительно съ элементарными химическими атомами, громаднымъ запасомъ живой силы (энергіи); они могли образовать химическіе атомы только потерявши болѣе или менѣе значительную часть своей энергіи, а остаточная часть этой живой силы сообщила образовавшимся такимъ образомъ химическимъ элементамъ ихъ настоящій, присущій имъ, запасъ живой силы. Это предположеніе упирается на аналогію образованія химическихъ соединеній, при которомъ мы также наблюдаемъ большую или меньшую потерю энергіи, и вслѣдствіе этого и обратно меньшій или большій остаточный запасъ энергіи въ самомъ соединеніи. Невольно въ этомъ случаѣ напрашивается аналогія съ образованіемъ углеводородистыхъ (такъ назыв. органическихъ) соединеній; въ нихъ атомы углерода и водорода сохраняютъ еще большую часть своей первоначальной энергіи (иногда они даже эндотермичны), которую потомъ они и расходуютъ при своихъ химическихъ превращеніяхъ, напр. при животнобіологическихъ явленіяхъ или наконецъ просто во время сгоранія [1]).

---

[1]) Но и тутъ еще не все пропало—такъ какъ CO_2 могло бы поддержать горѣніе Mg, а H_2O дѣйствовать на щелочные металлы.

Съ другой стороны скопленіе энергіи въ атомахъ имѣетъ нѣкоторую болѣе отдаленную аналогію съ запасомъ тепловой и механической энергіи въ различныхъ міровыхъ тѣлахъ, солнцѣ и ему подобныхъ звѣздахъ; какъ предполагаютъ астрономы, въ этомъ случаѣ и теплота и движеніе сообщены имъ при скопленіи частицъ матеріи во время ихъ образованія изъ этой космической матеріи (которая, впрочемъ, вѣроятно уже состояла изъ прежде образовавшихся химическихъ элементовъ). Скопленіе матеріи для образованія химическихъ элементовъ произошло, однако, повидимому, по опредѣленному вѣсовому закону (существенное отличіе отъ скопленія матеріи для образованія небесныхъ тѣлъ), а именно такъ называемому періодическому закону, по которому атомные вѣса, медленно возрастая, довольно быстро измѣняютъ свои химическія свойства и дойдя до извѣстнаго предѣла (въ 7 фазѣ), снова повторяютъ свойства предыдущаго ряда, продолжая возрастать. Этотъ замѣчательный періодическій законъ, установленный и обработанный проф. Д. И. Менделѣевымъ и признанный всесвѣтными учеными, на мой взглядъ, не разъ уже высказанный, и есть законъ образованія элементовъ, то есть законъ скопленія въ извѣстномъ количествѣ, въ извѣстномъ порядкѣ и съ извѣстнымъ запасомъ живой силы атомныхъ массъ.

Невольно рождается вопросъ—существуетъ-ли предѣлъ скопленія матеріи въ видѣ отдѣльныхъ химическихъ массъ или атомовъ? Если существуетъ предѣлъ возрастанія атомнаго вѣса, соотвѣтствующаго измѣненію химическихъ свойствъ, напр. отъ литія (7) до фтора (19) и отъ натрія (23) до хлора (35,5,) то не допустить-ли предѣлъ возрастанія вѣса атома (то есть скопленія матеріи) и по другому направленію, то есть въ одной и той же химической группѣ? Многими уже замѣчено, что элементы съ высокими атомными вѣсами, идя по группѣ, встрѣчаются въ природѣ все рѣже и рѣже, напр., идя отъ калія (39) къ цезію (133) или отъ Ca (40) до Ba (137). Правда, абсолютный вѣсъ атома ничтоженъ, но не связана-ли его прочность съ этимъ абсолютнымъ вѣсомъ; возможно-ли предположить химическіе атомы со сколько-нибудь значительнымъ абсолютнымъ вѣсомъ? Сколько нибудь значительное скопленіе матеріи вѣроятно не могло бы играть роль химическаго атома. Образованіе подобныхъ атомовъ вѣроятно даже невозможно.

Если же это такъ, то слѣдуетъ допустить и предѣлъ скопленія матеріи въ атомы, иначе говоря предѣлъ п р о ч н о с т и такихъ большихъ скопленій. Однако атомы, прежде чѣмъ достигнуть этого

неизвѣстнаго намъ предѣла (вѣроятно различнаго для различныхъ группъ близкихъ между собою элементовъ), приближаясь къ нему, должны слѣдовательно постепенно терять эту необыкновенную прочность и устойчивость, которую мы постоянно наблюдаемъ при всѣхъ химическихъ процессахъ, и слѣдовательно можно допустить, что высшіе атомные вѣса, особенно въ группахъ энергическихъ элементовъ съ большими сравнительно атомными объемами (то есть большой сферой движенія), напр., въ группахъ щелочныхъ и щелочно-земельныхъ металловъ, будутъ обладать и меньшею сравнительною прочностью и устойчивостью своего строенія. До нѣкоторой степени можно себѣ объяснить и причину уменьшенія прочности по мѣрѣ возрастанія атомнаго вѣса. Припомнимъ себѣ тѣ различныя количества тепловой энергіи, которыя выдѣляютъ различные элементы при своемъ соединеніи съ другими элементами. Эти разныя количества, если и не выражаютъ всей потенціальной энергіи, присущей элементамъ (если даже брать наибольшія отдѣленія теплоты для опредѣленнаго случая), но до извѣстной степени указываютъ намъ на большій или меньшій запасъ ея въ нихъ. Эта потенціальная энергія, какъ выше мною было уже указано, скопилась въ элементахъ вмѣстѣ съ первоначальной матеріей, послужившей для образованія элемента, въ видѣ остатка отъ живой силы этихъ частицъ. Можно было бы подумать, что чѣмъ больше атомный вѣсъ, тѣмъ больше должно быть накоплено и остаточной энергіи, но на самомъ дѣлѣ это зависитъ отъ того, къ какой группѣ принадлежатъ элементы— въ однихъ дѣйствительно съ возрастаніемъ атомнаго вѣса нѣсколько возрастаетъ и химическая энергія, въ другихъ же наоборотъ; но обративъ вниманіе на атомные объемы, мы замѣчаемъ, что въ тѣхъ группахъ, гдѣ съ возрастаніемъ атомнаго вѣса возрастаетъ и объемъ, возрастаетъ и энергія, и въ тѣхъ-же группахъ, гдѣ этотъ объемъ уменьшается (то есть вещество болѣе уплотняется), и энергія падаетъ. Это обстоятельство также вполнѣ согласуется съ предположеніемъ о потенціальной энергіи въ видѣ движенія. Примѣромъ перваго можетъ служить періодъ K, Rb и Cs, и 2-го Mg, Zn и Cd. Слѣдуя тому же предположенію это объясняется, конечно, тѣмъ, что въ первомъ случаѣ при накопленіи матеріи произошла меньшая потеря движенія, а во второмъ большая, что и привело къ уплотненію матеріи, то есть къ сближенію частицъ, а слѣдовательно къ большему удѣльному вѣсу. Принимая все сказанное во вниманіе, можно допустить, что въ группахъ, гдѣ атомный объемъ и энергія возрастаютъ съ увеличеніемъ атомнаго вѣса, возрастающее

количество скопляющейся матеріи вноситъ въ эти атомы все большее и большее остаточное динамическое состояніе, а потому динамизмъ, то есть движеніе, на столько возрастаетъ, что можетъ быть и налагаетъ предѣлъ дальнѣйшему накопленію матеріи, обусловливаемому потерею динамизма [1]). Можно поэтому придти къ такому заключенію, что послѣдніе предѣльные атомные вѣса содержатъ матерію уже частью въ предѣльномъ состояніи равновѣсія и при небольшомъ избыткѣ динамизма съ внѣшней стороны могутъ даже распадаться.

Такого рода разсужденія и выводы изъ высказанной динамической теоріи построенія элементарныхъ химическихъ атомовъ и наводятъ меня на мысль о возможномъ примѣненіи этихъ взглядовъ къ объясненію загадочныхъ явленій радіоактивныхъ элементовъ, собственно радія. Разряжающіе электричество лучи, испускаемые урановыми соединеніями, открытые Беккерелемъ, представляютъ важное научное открытіе, но всетаки наиболѣе интересное для физиковъ, но когда г-жа Складовска-Кюри открыла настоящую такъ сказать химическую причину этихъ явленій и доказала, что уранъ и его соединенія сами по себѣ этого свойства не имѣютъ, и что оно сосредоточено въ одномъ химическомъ веществѣ, въ новомъ элементѣ радіи, который ей удалось выдѣлить въ видѣ хлористаго соединенія почти въ химически-чистомъ состояніи и опредѣлить его атомный вѣсъ (225) и по свойствамъ помѣстить въ группу щелочно-земельныхъ металловъ черезъ одинъ рядъ ниже барія — именно въ строку съ наибольшими атомными вѣсами—тогда, говорю я, наступилъ моментъ знаменательный для нашей науки, для химіи. Я и спрашиваю себя, не разъясняются ли исключительныя свойства элемента радія его атомнымъ вѣсомъ съ присущей ему накопленной въ наибольшемъ количествѣ химической энергіей въ видѣ необыкновеннаго количества движенія, присущаго не только радію, какъ атому, но и всѣмъ тѣмъ безконечно малымъ частицамъ, изъ скопленія которыхъ онъ образовался. Если дѣйствительно допустить, что атомный вѣсъ радія представляетъ въ этой группѣ (щелочно-земельныхъ металловъ) предѣльный вѣсъ, далѣе котораго уже не можетъ пойти скопленіе матеріи въ атомѣ, то слѣдовательно л о г и ч е с к и слѣдуетъ допустить, что атомъ радія представляетъ и предѣлъ прочнаго равновѣсія [2]), то есть представляетъ случай р а в н о в ѣ с і я

---

[1]) Какъ будто-бы послѣдніе слои матеріи какъ-бы уже не удерживаются ядромъ, а отлетаютъ отъ него.

[2]) То есть предѣлъ между силами центростремительными и центробѣжными.

неустойчиваго. Тогда и явится возможность представить себѣ съ перваго раза кажущееся невѣроятнымъ и фантастическимъ явленіествераспаденія химическаго элементарнаго атома и съ одновременнымъ выдѣленіемъ энергіи безъ посредства химическаго соединенія, какъ это всегда замѣчалось по настоящее время. Явленіе это, кажущееся съ перваго раза такимъ исключительнымъ, имѣетъ, однако, и нѣкоторыя аналогіи и въ области химическихъ и въ области чисто физическихъ явленій. Изъ химическихъ я укажу на явленіе мною открытое и опубликованное, а именно саморазложеніе теллуристаго водорода (TeH_2) въ темнотѣ и при обыкновенной температурѣ (около $+20$ °C), протекшее въ нѣсколько часовъ послѣ приготовленія газа, наполнившаго нѣсколько трубокъ и тогда еще совершенно прозрачныхъ, а часовъ черезъ 10 (можетъ быть и раньше) трубки эти покрылись сплошнымъ зеркальнымъ налетомъ теллура, а въ нихъ оставался чистый водородъ безъ давленія. По извѣстной емкости трубки было опредѣлено количество водорода, а вѣсъ теллура по потерѣ вѣса трубки послѣ удаленія теллура азотной кислотой и количества того и другого оказались въ пропорціи $Te + H_2$. Легкое саморазложеніе теллуристаго водорода объясняется очень ясно не только несоотвѣтствіемъ атомныхъ вѣсовъ $\left(\frac{1}{125}\right)$, но еще и главнымъ образомъ тѣмъ, что соединеніе теллура съ водородомъ происходитъ съ весьма значительнымъ поглощеніемъ теплоты:—35 *K.* (это послѣднее было опредѣлено въ лабораторіи Бертело)—слѣдовательно и атомъ теллура и атомы водорода содержали какъ бы избытокъ химической энергіи — это соединеніе (могущее образоваться только путемъ двойного обмѣна) есть соединеніе, какъ ихъ называютъ, эндотермическое; можно сказать, что въ этомъ случаѣ емкость атомовъ къ химической энергіи (замѣтьте: именно къ химической энергіи, такъ какъ другой тутъ и не было) дошла до предѣла возможной прочности, получилась система неустойчивая и она мало по малу сама разрушилась. Почти тоже представляетъ и сурьмянистый водородъ. Наконецъ всѣмъ извѣстна непрочность перекиси водорода: въ чистомъ видѣ она едва существуетъ при обыкновенной температурѣ и даже при 0° начинаетъ саморазлагаться, но однако по мѣрѣ разбавленія становится прочнѣе и въ жидкихъ растворахъ можетъ сохраняться и цѣлые годы. Примѣровъ подобныхъ много, да и взрывчатыя вещества представляютъ нѣчто подобное. Не малую аналогію можно указать и между явленіями физической дезагрегаціи (аналогія по времени). Обратимъ вниманіе на безпрерывно совершающіяся вокругъ насъ явленія испаренія; вѣдь ку-

сокъ льда даже при самыхъ низкихъ температурахъ все-таки испаряется, вѣдь мы не знаемъ предѣла упругости паровъ воды, вѣдь кривая этой упругости асимптотическая, стремящаяся къ нулю (который вѣроятно лежитъ при абсолютномъ нулѣ), а близь этой температуры испаренiе вѣроятно такъ медленно, что замѣтное количество испарившагося вещества льда можетъ быть опредѣлено только черезъ многiе десятки лѣтъ. А если отъ льда мы напримѣръ перейдемъ къ металламъ, для которыхъ опредѣлена температура кипѣнiя, напримѣръ къ Zn и Cd: они кипятъ между 800° и 900°, а что же ниже вѣдь они должны издавать пары и при обыкновенной температурѣ (напримѣръ 20°, абсолютной почти 300°), но какъ же замѣтить и провѣрить ихъ испаренiе? А золото, издающее замѣтные пары при его плавленiи около 1000°—вѣдь также должно постоянно испаряться, но чтобы замѣтить это вѣроятно пришлось бы производить взвѣшиванiя въ промежуткахъ геологическихъ эпохъ въ сотняхъ тысячъ лѣтъ. А употребимъ избытокъ энергiи, зарядимъ эти металлы электричествомъ съ напряженiемъ въ 500 и 1000 вольтъ и мы ихъ распылимъ на такiя повидимому настоящiя физическiя частички, что они даютъ прозрачные растворы, называемые нами коллоидальными. Въ этомъ случаѣ мы видимъ, что емкость матерiи къ энергiи имѣетъ свой предѣлъ и что при извѣстномъ ея избыткѣ матерiя не выдерживаетъ своей аггрегацiи и стремится принять все болѣе и болѣе динамическое и разрозненное состоянiе, при которомъ она же теряетъ способность къ аггрегацiи. Поэтому то я и считалъ возможнымъ сдѣлать предположенiе о предѣлѣ прочности самихъ элементовъ вслѣдствiе накопленiя въ нихъ избытка энергiи, исходя изъ того, что многое, что давно уже извѣстно, указываетъ на этотъ возможный предѣлъ отношенiя между количествомъ вѣсовой матерiи и количествомъ энергiи или движенiя.

16-го Января 1903 года.

Изъ химической лабораторiи С.-Петербургскаго Университета.

330. О пинаконѣ изъ метилизопропилкетона.

I. Бома.

Метилизопропилпинаконъ былъ полученъ вмѣстѣ съ метилизопропилкарбиноломъ при возстановленiи метилизопропилкетона и изслѣдованъ мною по предложенiю профессора Н. А. Меншуткина.

Метилизопропилкетонъ былъ приготовленъ синтезомъ изъ цинкметила и хлорангидрида изомасляной кислоты.

Цинкметилъ былъ полученъ при дѣйствіи CH_3J на смѣсь цинковыхъ стружекъ съ цинковой пылью, по способу, примѣненному впервые Г. Симоновичемъ въ нашей лабораторіи [1]).

Цинкметилъ, полученный этимъ способомъ, повидимому, былъ совершенно чистъ; бѣлый налетъ окиси цинка на форштосѣ образовался черезъ 20 часовъ нагрѣванія прибора; выходъ былъ около 70% теоретическаго.

Возстановленіе метилизопропилкетона велось прямо натріемъ, по способу, указанному Мюнхомъ [2]): кетонъ былъ растворенъ въ бензолѣ, подъ этотъ растворъ наливался слой воды и въ растворъ кидался металлическій натрій небольшими кусочками.

По окончаніи возстановленія бензольный растворъ отдѣлялся на раздѣлительной воронкѣ отъ щелочи и фракціонировался. Сперва гнался бензолъ, затѣмъ кетонъ, часть котораго оставалась невозстановленной, и метилизопропилкарбинолъ; по отгонкѣ послѣдняго въ колбѣ оставалось небольшое количество желтоватой и густой жидкости, которая вся перегонялась при 220° — 227°.

Фракція эта была собрана въ пробирку и въ предположеніи, что она представляетъ собою пинаконъ изъ метилизопропилкетона, было приступлено къ анализу полученнаго вещества.

Сожженіе дало слѣдующій результатъ:

Навѣска — 0,2742 гр.

	Найдено:	Вычислено для $C_{10}H_{22}O_2$
Углерода	69,28	68,96
Водорода	12,60	12,64

На основаніи данныхъ анализа мнѣ кажется, что полученному веществу слѣдуетъ придать формулу $C_{10}H_{22}O_2$, а на основаніи способа его полученія и послѣдующей реакціи отщепленія воды, характерной для пинаконовъ, его нужно счесть за пинаконъ; въ такомъ случаѣ на основаніи реакціи образованіи пинаконовъ изъ кетоновъ, объясненной Фриделемъ [3]), полученному пинакону необходимо придать слѣдующую формулу:

$$2(CH_3)_2CH - CO - CH_3 + H_2 =$$

$$= CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}(OH) - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}(OH) - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_3$$

[1]) Ж. Р. Х. О. *1897*, 9. [2]) Lieb. Ann. 180, 333. [3]) Lieb. Ann. **124**, 329.

т. е. онъ будетъ диметилдиизопропилэтиленгликолъ (метил — 2, 3, 4, 5, гександіолъ 3, 4).

Метилизопропилпинаконъ былъ полученъ въ состояніи переохлажденія и не закристаллизовывался при комнатной температурѣ; при погруженіи въ снѣгъ содержавшей его пробирки наступила кристаллизація, при чемъ закристаллизовалось не все содержимое пробирки, а только бо́льшая его часть, нѣкоторое же количество пинакона осталось жидкимъ, не смотря на долговременное соприкосновеніе съ закристаллизовавшейся частью.

Кристаллизующаяся часть пинакона при комнатной температурѣ представляетъ собою твердое тѣло; отдѣльные кристаллики его имѣютъ видъ довольно хорошо выраженныхъ удлиненныхъ табличекъ, чѣмъ и оправдываютъ свое названіе.

Температура плавленія кристалловъ 22°; расплавленный пинаконъ имѣетъ видъ совершенно безцвѣтной, густой, сиропообразной жидкости съ запахомъ третичныхъ спиртовъ.

Удѣльный вѣсъ его при температурѣ плавленія $d^{22}_{0} = 0{,}9455$; онъ легко растворяется въ бензолѣ, спиртѣ и эфирѣ, но не растворимъ въ водѣ и не даетъ съ ней, въ противоположность обыкновенному пинакону, гидрата.

Выше было указано, что не все количество метилизопропилпинакона закристаллизовалось—надъ кристаллами осталась часть его въ жидкомъ видѣ. Подобный фактъ для метилэтилпинакона Крапивинъ и Зелинскій объясняютъ тѣмъ [1]), что при возстановленіи метилэтилкетона образуются два стереоизомера метилэтилпинакона: одинъ твердый, а другой жидкій при обыкновенной температурѣ; аналогично и метилизопропилпинаконъ, заключая въ себѣ два асимметрическихъ углеродныхъ атома, какъ это видно изъ его строенія,

```
               OH
               |
       CH3—C—CH(CH3)2
               |
(CH3)2CH—C—CH3
               |
               OH
```

можетъ образоваться изъ метилизопропилкетона въ видѣ двухъ стереоизомеровъ, изъ которыхъ одинъ закристаллизовывается, а другой остается жидкимъ.

Уксусный ангидридъ при нагрѣваніи съ метилизопропилпинакономъ дѣйствуетъ на него, повидимому, водуотнимающимъ образомъ;

---

[1]) Ж. Р. Х. О. **24**, 24.

къ сожалѣнію небольшое количество пиканона, бывшаго въ моемъ распоряженіи, и нечистота полученнаго продукта не позволили ближе прослѣдить эту реакцію.

Самый удобный способъ полученія пинакона — это возстановленіе метилизопропилкетона при вышеуказанныхъ условіяхъ; кромѣ этого кетона мнѣ пришлось возстановлять діэтил- и метилпропилкетоны; послѣдніе два кетона были растворены въ большомъ количествѣ воды и возстановлялись амальгамою натрія ($2^1/_2$%), но по окончаніи возстановленія не оказалось сколько нибудь значительныхъ количествъ пинаконовъ, тогда какъ изъ 100 гр. метилизопропилкетона я получалъ около 10 гр. пинакона.

Для отщепленія частицы воды (реакція характерная для пинаковъ) пинаконъ кипятился въ теченіе 12 часовъ со слабой (20%) сѣрной кислотой въ небольшой колбѣ, соединенной съ обратнымъ холодильникомъ. Сѣрной кислоты бралось половина колбы, на ней лежалъ слоемъ пинаконъ. При началѣ нагрѣванія всегда замѣчалось помутнѣніе кислоты, которая затѣмъ опять становилась прозрачной; слой пинакона мало-по-малу начиналъ желтѣть и пахнуть камфорой. Черезъ 12 часовъ верхній слой жидкости принималъ желтую окраску и реакцію можно считать вполнѣ оконченной. Полученный продуктъ отгонялся съ водянымъ паромъ, снимался съ лежащей подъ нимъ воды, сушился плавленнымъ поташомъ и перегонялся.

Полученное новое вещество перегонялось при 185°—193°; оно представляло собою безцвѣтную подвижную жидкость съ запахомъ камфоры, растворимую въ спиртѣ и нерастворимую въ водѣ; обыкновенно выходъ этого новаго вещества изъ пинакона получался прекрасный и можно сказать, что пинаконъ превращался въ него почти нацѣло; удѣльный вѣсъ этой жидкости $d_0^0 = 0,8659$.

Анализъ этого соединенія далъ слѣдующій результатъ:

Навѣска — 0,3158 гр.

	Найдено:	Вычислено для $C_{10}H_{20}O$:
Углерода	77,20	76,91
Водорода	12,65	12,82

На основаніи этого анализа реакцію отщепленія воды отъ пинакона можно выразить слѣдующимъ образомъ:

$$C_{10}H_{22}O_2 = C_{10}H_{20}O + H_2O$$

При отщепленіи частицы воды отъ пинаконовъ, какъ это установлено для обыкновеннаго и метилэтилпинакона, происходитъ пе-

ремѣщеніе одного изъ радикаловъ и образуется соотвѣтствующій кетонъ. Желая рѣшить вопросъ, какое строеніе слѣдуетъ придать полученному продукту этой реакціи, я рѣшилъ подвергнуть его окисленію, въ надеждѣ, что полученныя при окисленіи кислоты позволятъ судить о строеніи исходнаго вещества.

Въ виду этого были предприняты двѣ попытки окисленія вещества, полученнаго при дѣйствіи сѣрной кислоты на метилизопропилпинаконъ.

Въ первый разъ на 5 гр. вещества было взято 19 гр. $K_2Cr_2O_7$, 27 гр. концентрированной H_2SO_4 и 200 гр. воды.

Во второй разъ на 6 гр. вещества 34 гр. $K_2Cr_2O_7$, 50 гр. H_2SO_4, и 200 гр. воды.

Отсюда видно, что во 2-й разъ растворъ двухромовокаліевой соли былъ вдвое крѣпче, чѣмъ въ первый, и кромѣ того былъ взятъ избытокъ окислительной смѣси, но общая концентрація раствора равнялась такой, при которой Вышнеградскій окислялъ синтезированные имъ пинаколины [1]).

Оба раза смѣсь этихъ веществъ помѣщалась въ колбу, соединенную съ обратнымъ холодильникомъ, и нагрѣвалась сперва на водяной банѣ до 100° въ теченіе двухъ дней, а затѣмъ кипятилась еще два дня на голомъ огнѣ. Когда вся двухромокаліевая соль была возстановлена, то кислые продукты реакціи отгонялись съ водянымъ паромъ.

Оба раза органическихъ кислотъ отогналось очень немного, такъ какъ почти все количество вещества, взятаго для окисленія, не окислялось, но осмолялось и при перегонкѣ выдѣлялось въ колбѣ, въ которой производилось окисленіе, въ видѣ плотной, твердой и черной корки, такъ что результатъ окисленія можно считать отрицательнымъ; кромѣ того, въ первый разъ незначительная часть вещества осталась неизмѣненной, а во время хода окисленія было установлено выдѣленіе углекислоты.

Кислые продукты, отогнанные съ водянымъ паромъ, были нейтрализованы NaHO и растворъ натріевыхъ солей былъ выпаренъ на водяной банѣ досуха; затѣмъ сухія соли, количество которыхъ оказалось оба раза незначительнымъ и приблизительно равнымъ, были снова растворены въ небольшомъ количествѣ воды и чрезъ приливаніе раствора азотнокислаго серебра были осаждены серебряныя соли полученныхъ органическихъ кислотъ.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 7, 226.

Послѣ первой попытки окисленія я пытался чрезъ фракціонированное осажденіе рѣшить вопросъ о количествѣ бывшихъ въ растворѣ органическихъ кислотъ, серебряныя соли которыхъ могли имѣть разную растворимость. Анализъ 1-ой и 5-ой (послѣдней) фракцій далъ слѣдующіе результаты:

I фракція. Навѣска серебряной соли — 0,2046 гр.
серебра — 62,15%
V фракція. Навѣска — 0,1655 гр.
серебра — 61,85%

Въ виду такой незначительной разницы процентнаго содержанія серебра между двумя крайними фракціями, послѣ второго опыта окисленія было опредѣлено только общее количество полученныхъ серебряныхъ солей и процентное содержаніе въ нихъ серебра; оказалось, что вѣсъ сухихъ солей былъ равенъ 1,367 гр. и серебра въ нихъ заключалось 0,838 гр., т. е. 61,30%.

Если мы предположимъ, что при дѣйствіи H_2SO_4 на метилизопропилпинаконъ образуется пинаколинъ, т. е. кетонъ, заключающій въ себѣ третично замѣщенный радикалъ, то тогда нужно будетъ также допустить, что при его образованіи перемѣщается одна изъ алкильныхъ группъ.

Въ такомъ случаѣ, если придать подвергнутому окисленію веществу формулу

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ (CH_3)_2CH{-}C{-}CO{-}CH(CH_3)_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

т. е. допустить, что при его образованіи перемѣстилась метильная группа, то при его окисленіи должны получиться, кромѣ углекислоты, CH_3COOH, серебряная соль которой содержитъ 64,66% серебра и $(CH_3)_2[(CH_3)_2CH]C{-}COOH$ съ 45,56% серебра въ серебряной соли.

Если же предположить, что произошло перемѣщеніе изопропильной группы, то подвергнутому окисленію веществу слѣдуетъ придать формулу

$$\begin{array}{c} CH(CH_3)_2 \\ | \\ (CH_3)_2CH{-}C{-}CO{-}CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

и при, окисленіи должны получиться CO_2 и $[(CH_3)_2CH]_2CH_3C-COOH$ серебряная соль которой содержитъ 40,75°/₀ серебра.

Слѣдовательно, если мы придадимъ полученному по отщепленіи воды отъ пинакона веществу одну изъ указанныхъ кетонныхъ формулъ, то, какъ мнѣ кажется, во первыхъ, останется необъясненнымъ фактъ замѣчательной стойкости кетона по отношенію къ окислительной смѣси, и во вторыхъ изъ данныхъ анализа серебряныхъ солей полученныхъ кислотъ видно, что процентное содержаніе въ нихъ серебра далеко не отвѣчаетъ теоретически предполагаемымъ кислотамъ.

Въ виду этого, сомнѣваясь въ кетонной природѣ полученнаго вещества, я прибѣгнулъ къ качественному открытію въ немъ карбонильной группы.

Карлинфанти [1]) указываетъ на то, что семикарбазидъ, считающійся реактивомъ на карбонильную группу, даетъ соединеніе съ обыкновеннымъ пинаколиномъ, что и служитъ однимъ изъ доказательствъ кетоннаго строенія послѣдняго.

Для этой цѣли полученное мною вещество кипятилось въ теченіе 10 часовъ съ семикарбазидомъ, при условіяхъ, указанныхъ Карлинфанти, но оказалось, что оно не даетъ аналогичнаго соединенія съ семикарбазидомъ.

Затѣмъ, по наблюденію Д. Форлендера и Ф. Калькова [2]), обыкновенный пинаколинъ легко даетъ продукты уплотненія съ бензойнымъ алдегидомъ, что также является доказательствомъ кетоннаго строенія пинаколина, но полученное мною вещество, при аналогичныхъ условіяхъ, не дало соотвѣтствующаго продукта уплотненія съ бензойнымъ алдегидомъ.

Кромѣ того, хотя въ настоящее время и извѣстно сравнительно довольно много «пинаколиновъ» предѣльнаго ряда, полученныхъ изъ соотвѣтствующихъ пинаконовъ, однако кетонное строеніе въ связи съ переходомъ въ соотвѣтствующую трехзамѣщенную уксусную кислоту доказано только только для двухъ изъ нихъ: для обыкновеннаго и для пинаколина изъ метилэтилкетона; строеніе остальныхъ пинаколиновъ, полученныхъ изъ пинаконовъ, неизвѣстно.

На основаніи всего вышесказаннаго я останавливаюсь на томъ предположеніи, что при дѣйствіи сѣрной кислоты на метилизопропилпинаконъ не происходитъ перестановки одной изъ алкильныхъ

---

[1]) Gaz. Chim. Ital. *1897*, II, 390.

[2]) Berl. Ber. *1897*, 2267.

группъ и образуется не кетонъ—пинаколинъ, а изомерная ему окись; реакція же отщепленія воды отъ метилизопропилпинакона происходитъ слѣдующимъ образомъ:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ (CH_3)_2CH-C-(OH) \\ | \\ (CH_3)_2CH-C-(OH) \\ | \\ CH_3 \end{array} = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ (CH_3)_2CH-C\diagdown \\ |\;\;>O \\ (CH_3)_2CH-C\diagup \\ | \\ CH_3 \end{array} + H_2O$$

Дѣйствительно, если мы придадимъ окисную формулу продукту реакціи, полученному при отщепленіи воды отъ пинакона, то тогда будетъ ясно, почему окисленіе, равно какъ процентное содержаніе серебра въ соляхъ образовавшихся кислотъ и реакціи съ семикарбазидомъ и бензойнымъ алдегидомъ, не дали тѣхъ результатовъ, которые они должны были бы дать въ томъ случаѣ, если бы кислородъ въ данномъ соединеніи былъ въ видѣ карбонильной группы. Къ сожалѣнію, все количество окиси было израсходовано и окисныя свойства новаго вещества остались не вполнѣ установленными, что тѣмъ болѣе было бы необходимо сдѣлать, что свойства соединенія противорѣчатъ нѣкоторымъ свойствамъ α-окисей.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

331. По вопросу о переходѣ анилиновъ различнаго замѣщенія въ соединенія аммонійнаго типа.

Л. Симановскаго

съ дополненіями Н. Меншуткина.

Къ числу реакцій, при которыхъ на ихъ теченіе рельефно сказывается вліяніе боковыхъ цѣпей бензольнаго кольца, принадлежитъ образованіе четвертичныхъ аммонійныхъ производныхъ изъ анилиновъ. Э. Фишеръ недавно [1]) формулировалъ правильности, которыя

[1]) Berl. Ber. 33, 345.

при этомъ наблюдаются, указавъ, что образованіе аммонійныхъ производныхъ происходитъ легко лишь въ томъ случаѣ, если оба ортоположенія при амидогруппѣ не заняты, или, по крайней мѣрѣ, одно изъ нихъ свободно. Въ противномъ случаѣ, образованіе аммонійныхъ производныхъ идетъ трудно и они получаются въ небольшомъ количествѣ. Очевидно, это правило, указанное Фишеромъ, есть частное, относящееся къ распредѣленію скорости въ бензольномъ кольцѣ, подобно правиламъ, указаннымъ на этотъ случай проф. Н. А. Меншуткинымъ.

Изслѣдуя многочисленныя случаи взаимодѣйствія галоидгидриновъ и анилиновъ и замѣтивъ, что іодистый аллилъ даетъ при дѣйствіи на анилины бо̀льшіе проценты соединенія, чѣмъ іодистый метилъ, который въ другихъ рядахъ всегда давалъ наибольшіе проценты соединенія, проф. Н. А. Меншуткинъ предложилъ мнѣ изслѣдовать этотъ вопросъ въ томъ направленіи, какъ указано въ началѣ статьи, т. е. будетъ-ли при дѣйствіи іодистаго аллила наблюдаться та же зависимость, какъ при дѣйствіи іодистаго метила, или же, быть можетъ, вслѣдствіе большей способности іодистаго аллила къ присоединенію, сгладились бы различія, опредѣляемыя положеніемъ боковой цѣпи и всѣ анилины могли безразлично давать съ іодистымъ аллиломъ аммонійныя производныя.

Прежде чѣмъ приступить непосредственно къ указаннымъ опытамъ, я приготовилъ изомерные диаллилтолуидины, на которыхъ и хотѣлъ изслѣдовать присоединеніе іодистаго аллила.

Диаллилтолуидины были приготовлены дѣйствіемъ 1 частицы толуидина (того или другого изомера—при опытѣ 20 гр.) на 2 частицы іодистаго аллила (62 гр.) въ присутствіи воднаго раствора соды (50 гр. Na_2CO_3 на 400 куб. сант. воды). Къ смѣси, въ баллонѣ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ, прибавлялся талькъ и кипѣніе производилось около 15 часовъ, до исчезновенія нижняго слоя іодистаго аллила. Къ образовавшемуся раствору іодистоводородныхъ солей диаллилтолуидиновъ прибавляется достаточное количество ѣдкаго натра и третичныя основанія отгоняются съ водянымъ паромъ. Отдѣленныя отъ воды основанія высушивались палочками ѣдкаго натра и по слитіи съ кусковъ этого вещества перегонялись съ термометромъ.

Диаллилтолуидины представляютъ масла свѣтложелтаго цвѣта, съ характернымъ ароматическимъ запахомъ. На воздухѣ эти вещества осмоляются и бурѣютъ. Нѣкоторыя физическія свойства ихъ сопоставлены въ слѣдующей таблицѣ:

	Ортодиаллилтолуидинъ.	Метадиаллилтолуидинъ.	Парадиаллилтолуидинъ.
Составъ $CH_3—C_6H_4—N(C_3H_5)_2$ Теорія.			
C = 83,42 } Получено	83,10	83,05	82,98
H = 9,09 }	9,23	9,30	9,01
Температура кипѣнія	229°—232°	245°—249°	252°—257°
Удѣльный вѣсъ	d_{19}=0,9392	d_{19}=0,9430	d_{19}=0,9442
Эквивалентъ рефракціи:			
Теорія 53,53 . Получено. . . .	—	62,46	62,10
Инкрементъ для 5 этилен. связей 8,85; опытъ	—	8,93	8,57

Диаллилтолуидины растворяются въ кислотахъ, но эти растворы не даютъ кристаллическихъ солей. Съ хлористоводороднымъ газомъ, при пропусканіи, также не образуется кристалловъ соли. Единственное найденное исключеніе составляетъ пикриновая кислота. Сливая бензольные растворы диаллилортотолуидина и пикриновой кислоты тотчасъ выпадаютъ микроскопическіе кристаллы (ромбическія и гексагональныя призмы и таблички) желтокраснаго цвѣта. Соль можетъ быть перекристаллизована изъ спирта; въ бензолѣ она нерастворима. Таковы же пикриновыя соли мета- и паратолуидина. Анализъ солей производится легко, титрованіемъ баритовой водой въ присутствіи фенолфталеина. Составъ всѣхъ трехъ выражается формулой $CH_3—C_6H_4—N(C_3H_5)_2+C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Попытки присоединить іодистый аллилъ къ диаллилтолуидинамъ не увѣнчались успѣхомъ. Смѣси этихъ веществъ быстро начинаютъ осаждать кристаллы и чрезъ два-три дня жидкость сплошь застываетъ, окрашиваясь въ бурый цвѣтъ отъ іода. Прожатые между бумагой, кристаллы были не іодистыя соединенія аммоніевъ, но іодистоводородныя соли взятыхъ въ реакцію аминовъ. Это доказывается тѣмъ, что, подобно прочимъ солямъ аминовъ, эта соль титруется баритомъ (получено 41,17% HJ, формула $CH_3—C_6H_4—N(C_3H_5)_2HJ$ требуетъ 40,63).

Дѣйствіе іодистаго метила на диаллилтолуидины протекло такъ же. Для мета- и парасоединеній, послѣ реакціи, нижній бурый слой былъ растворенъ въ водѣ. При испареніи воднаго раствора получился бурый сиропъ, который могъ быть выкристаллизованъ изъ бензола и оказался опять-таки не аммонійнымъ соединеніемъ, но іодистоводородною солью диаллилтолуидиновъ (получено при анализѣ 41,62% HJ).

Прибавленіе къ статьѣ Л. Симановскаго Н. Меншуткина.

Дѣйствіе іодистаго метила и іодистаго аллила на анилины было предметомъ многочисленныхъ моихъ изслѣдованій. При ароматическихъ амидосоединеніяхъ всегда получались такіе результаты, что процентное отношеніе присоединяющагося іодистаго аллила, опредѣляемое количествомъ іонизированнаго галоида, было болѣе, чѣмъ при присоединеніи іодистаго метила. Въ этой способности бóльшаго присоединенія іодистаго аллила, при комбинированномъ дѣйствіи іодистаго аллила и іодистаго метила, я видѣлъ одинъ изъ признаковъ бензольнаго кольца.

Сложность теченія реакціи, возможность образованія при ней многихъ соединеній, побудили меня провѣрить первоначальные опыты, поставивъ новые опыты такимъ образомъ, что, производя взаимодѣйствіе различныхъ анилиновъ и галоидгидрина, общее количество іонизированнаго галоида опредѣлялось титрованіемъ серебромъ по способу Фольгарда, а количество галоидоводородныхъ солей въ другой навѣскѣ, титрованіемъ баритовой водой и фенолфталеиномъ. Вычитая галоидъ галоидоводородной кислоты изъ полученнаго общаго количества іонизированнаго галоида, можно вычислить количество галоида, находившагося въ видѣ аммонійнаго соединенія.

Ближайшее изслѣдованіе показало, что, имѣя третичныя основанія (какъ алициклическія, такъ и гетероциклическія), опытъ можетъ принять очень сложное теченіе, причемъ растворитель также можетъ принять участіе въ реакціи. Опыты, описанные Симановскимъ въ предшествующей статьѣ, показываютъ, что при дѣйствіи іодистыхъ аллила или метила, при отсутствіи растворителя, въ значительномъ количествѣ идетъ разложеніе галоидгидрина съ образованіемъ галоидоводородной кислоты и галоидоводородныхъ солей исходныхъ основаній. Если я и сказалъ, что въ отсутствіи растворителя, то это нужно измѣнить въ томъ смыслѣ, что растворителями въ опытахъ Симановскаго являются взятыя въ реакцію вещества — аминъ и галоидгидринъ. Извѣстно, какъ различно по силѣ дѣйствуютъ галоидгидрины на анилины: съ іодистымъ метиломъ наблюдается и сильнѣйшая реакція и ея отсутствіе, смотря по взятому анилину. Въ присутствіи растворителей дѣйствіе названныхъ галоидгидриновъ столь же разнообразно. Мы бѣгло разсмотримъ наблюдавшіеся при этомъ наиболѣе характерные случаи.

П и р и д и н ъ, х и н о л и н ъ и о с н о в а н і я э т и х ъ г р у п п ъ. Въ бензольномъ растворѣ, какъ уже было указано въ статьѣ о сое-

диненіи нѣкоторыхъ гетероциклическихъ соединеній съ бромгидринами [1]), соединеніе съ бромистымъ метиломъ или бромистымъ алломъ идетъ совершенно правильно—исключительно въ сторону образованія аммонійнаго соединенія, какъ въ томъ убѣждались, въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ, по моментальному наступленію окрашиванія, прибавляя баритовую воду въ присутствіи фенолфталеина. Реакція присоединенія іодюра усложняется въ присутствіи другихъ растворителей. Предполагая нѣсколько далѣе болѣе подробно указать на вліяніе различныхъ растворителей, я укажу здѣсь лишь на реакцію бромистаго аллила на пиридинъ и α-пиколинъ въ присутствіи пропиловаго спирта. Наступаетъ разложеніе галоидгидрина, какъ видно изъ слѣдующихъ опредѣленій.

Пиридинъ + C_3H_5Br + 15 об. пропиловаго спирта.

Время въ минутахъ	5′	7′	10′
Количество аммонійнаго соединенія. .	52,7	61,0	70,8
Количество бромистоводородной соли .	2,4	3,5	4,6

α-Пиколинъ + C_3H_5Br + 15 об. пропиловаго спирта.

Время въ минутахъ	16′	25′	35′
Количество аммонійнаго соединенія. .	37,4	46,7	58,2
Количество бромистоводородной соли .	8,2	10,2	12,9

Такимъ образомъ реакція бромистаго аллила на пиридинныя основанія, идущая въ бензолѣ, какъ сказано выше, исключительно въ сторону образованія аммонійнаго соединенія, въ присутствіи пропиловаго спирта сопровождается разложеніемъ бромистаго аллила и образованіемъ бромистоводородной соли третичныхъ основаній, количество которой при α-пиколинѣ оказывается весьма замѣтнымъ. Разложеніе галоидгидрина можетъ принять еще бо́льшіе размѣры, какъ это мы сейчасъ увидимъ при анилинахъ.

Анилины. При этихъ соединеніяхъ вопросъ былъ подвергнутъ болѣе детальному изслѣдованію, главнымъ образомъ съ препаратомъ диаллилортотолуидина, полученнымъ Л. Симановскимъ. Въ бензольномъ растворѣ даже іодгидрины (наиболѣе сильно реагирующіе изъ галоидгидриновъ) дѣйствуютъ на это соединеніе весьма мало: чрезъ 24 часа при дѣйствіи іодистаго аллила образовалось лишь около 3% аммонійнаго соединенія, но почти въ такомъ же количествѣ появилась и іодистоводородная соль. Соединеніе этихъ веществъ, третичнаго анилина и іодистаго аллила, при 100° идетъ лучше, взявъ

[1]) Ж. Р. Х. О. 34, 411.

растворителемъ пропиловый спиртъ или ацетонъ, но и разложенiе съ образованiемъ iодистоводородной соли при этомъ также усиливается, какъ показываютъ слѣдующiе опыты.

Диаллилортотолуидинъ + C_3H_5J.

	Пропиловый спиртъ.	Ацетонъ.
Время въ минутахъ	90′	60′
Количество аммонiйнаго соединенiя. .	11,82%	3,6%
Количество iодистоводородной соли. .	51,04%	19,6%

Разложенiе галоидгидриновъ съ образованiемъ галоидоводородныхъ солей наблюдается и при анилинахъ болѣе щелочныхъ свойствъ, чѣмъ диаллилтолуидины. Приводимъ еще разслѣдованiе реакцiи iодистаго аллила на третичныя основанiя: диметиланилинъ и диметил-*v*-метаксилидинъ въ присутствiи 15 об. пропиловаго спирта.

	Диметиланилинъ.	Диметил-*v*-ксилидинъ.
Время въ минутахъ	60′	110′
Количество аммонiйнаго соединенiя. .	34,7%	9,7%
Количество iодистоводородной соли. .	14,8%	47,5%

Такимъ образомъ при третичныхъ анилинахъ какъ въ отсутствiи, такъ и въ присутствiи растворителей, кромѣ нормальной реакцiи, образованiя аммонiйнаго соединенiя, происходитъ, въ болѣе или менѣе значительной степени, въ зависимости отъ взятаго амина, растворителя и галоидгидрина, разложенiе послѣдняго и образованiе галоидоводородной соли. Разложенiе галоидгидриновъ вѣроятно идетъ въ сторону образованiя углеводородовъ или въ присутствiи спиртовъ въ сторону образованiя простыхъ эфировъ. Образованiе послѣднихъ соединенiй не установлено, такъ какъ вышеуказанные опыты были сдѣланы въ малыхъ размѣрахъ, не допускавшихъ ихъ открытiя.

Оставалось разсмотрѣть реакцiю галоидгидриновъ на первичные и вторичные анилины и подвергнуть ее изслѣдованiю титрованными растворами и серебра и баритовой воды. Слѣдующая таблица приводитъ изслѣдованiе дѣйствiя iодистаго аллила въ присутствiи 15 об. бензола на нижепоименованныя основанiя.

	Метиланилинъ.	Ортотолуидинъ.	Метатолуидинъ.	Метаксилидинъ.
Время въ минутахъ . .	50′	60′	90′	90′
Количество галоида по серебру.	63,11	13,4	80,5	43,3
Количество галоида по баритовой водѣ . . .	63,76	14,2	78,2	44,2

Близость полученныхъ обоими методами анализа чиселъ показываетъ, что въ этихъ условіяхъ аммонійныя соединенія не происходятъ. Растворитель не оказываетъ вліянія на ходъ реакціи, такъ какъ и въ растворѣ пропиловаго спирта получаются тѣ же соотношенія, какъ показываетъ слѣдующій опытъ взаимодѣйствія бромистаго аллила на метаксилидинъ въ растворѣ 15 ч. пропиловаго алкоголя.

Метаксилидинъ.	
Время въ минутахъ	19′
Процентъ галоида по серебру . . .	92,7
» » » бариту . . .	93,8

Выводы изъ этого изслѣдованія можно выразить въ слѣдующихъ положеніяхъ:

1. Третичные анилины, равно какъ третичныя основанія пиридиноваго и хинолиноваго рядовъ при дѣйствіи какъ іодистаго и бромистагс аллила, такъ и іодистаго метила, кромѣ соединеній аммонійнаго типа, образуютъ, въ бо́льшей или меньшей степени, смотря по условіямъ, галоидоводородныя соли взятыхъ основаній [1]). Для третичныхъ анилиновъ комбинированное дѣйствіе іодистаго аллила и іодистаго метила не можетъ служить для установленія нахожденія въ нихъ бензольнаго кольца.

2. Первичные и вторичные анилины при дѣйствіи 1 частицы галоидгидриновъ даютъ соли анилиновъ различнаго замѣщенія и въ этихъ условіяхъ не образуютъ аммонійныхъ производныхъ.

3. Когда на первичные и вторичные амины дѣйствуетъ большой избытокъ іодгидрина, то, комбинируя 1-ое и 2-ое положенія, вытекаетъ, что примѣненіе образованія аммонійныхъ производныхъ для характеристики вліянія боковой цѣпи въ изомерныхъ анилинахъ, должно быть производимо осторожно. Аммонійныя соединенія необходимо выдѣлить и доказать чистоту полученнаго соединенія анализомъ.

---

[1]) Е. Ведекиндъ (см. Additionsgrenzen tertiärer Amine въ Lieb. Ann. 318, 90) изслѣдовалъ также эту реакцію, но, по моему, въ недостаточной мѣрѣ обратилъ вниманіе на указываемое мною отношеніе.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

332. Изслѣдованія надъ фосфористой кислотой и нѣкоторыми ея производными,

по опытамъ А. Сакса и Н. Левитскаго.

Этерификація фосфористой кислоты (А. Сакса).

Дѣйствіе этильнаго алкоголя на ангидридъ фосфористой кислоты было изслѣдовано Торпе и Нортомъ [1]); при перегонкѣ раствора они констатировали образованіе эфирной кислоты состава $PH_2(C_2H_5)_2O_3$. Этерификація фосфорной кислоты однако не была еще изучена, почему проф. Меншуткинъ поручилъ мнѣ заняться изслѣдованіемъ этого вопроса.

Фосфористая кислота для этихъ опытовъ была приготовлена обычнымъ путемъ изъ треххлористаго фосфора и воды. Фосфористая кислота растворима въ метиловомъ и этиловомъ алкоголяхъ, съ которыми были сдѣланы опыты. Въ этихъ растворахъ фосфористая кислота весьма точно титруется ѣдкимъ натромъ въ присутствіи фенолфталеина, причемъ, какъ извѣстно, ѣдкая щелочь указываетъ лишь на двѣ водныхъ группы фосфористой кислоты.

Опыты этерификаціи фосфористой кислоты производились такимъ образомъ, что въ колбахъ съ пришлифованной пробкой приготовлялся отвѣшиваніемъ чистыхъ соединеній, растворъ—смѣсь 1 частицы фосфористой кислоты съ различнымъ числомъ частицъ алкоголей; смѣсь разливалась по тарированнымъ трубочкамъ, которыя, послѣ взвѣшиванія, нагрѣвались въ муфтахъ въ водяномъ парѣ или въ парахъ ксилола. За ходомъ этерификаціи наблюдали такимъ образомъ, что чрезъ опредѣленные промежутки времени титрованіемъ опредѣлялось количество фосфористой кислоты, не вошедшей въ реакцію. Это количество остаточной кислоты, выраженное въ процентахъ первоначально взятой кислоты, и приведено въ табцахъ.

---

[1]) Chem. Soc. Journ. *1890*, 634.

Таблица I.

Температура 100°.

Время.	PH_3O_3 $+3CH_3.OH$	PH_3O_3 $+3C_2H_5.OH$	PH_3O_3 $+5CH_3.OH$	PH_3O_3 $+5C_2H_5.OH$	PH_3O_3 $+15C_2H_5.OH$
15 минутъ	82,7				
30 »	82,0		82,5	85,1	95,2
1 часъ	80,0	81,7	77,4	83,4	93,3
2 часа		81,4			
3 »	83,7	80,5	77,1	80,7	
4 »			77,2		
5 часовъ		81,1			
8 »				78,5	79,4
9 »				78,6	
14 »					74,5
30 »				79,2	73,4
50 »	83,9				74,3
4 сутокъ					74,8
10 »	96,8		91,7	84,6	75,8
35 »				90,0	77,4

Соотношенія частицъ фосфористой кислоты и алкоголей взяты такъ потому, что при меньшихъ количествахъ нѣтъ растворенія: въ этихъ же условіяхъ смѣси остаются однородными.

Ходъ этерификаціи фосфористой кислоты весьма своеобразенъ. Сначала уменьшеніе кислоты идетъ весьма быстро: оно быстрѣе при дѣйствіи метиловаго спирта, чѣмъ этиловаго, при равномъ числѣ дѣйствующихъ частицъ. Стремленія къ постоянству цифръ, къ равновѣсію, нѣтъ, но когда достигнуто наименьшее показаніе для остаточной фосфористой кислоты, начинается опять повышеніе этого процента и по истеченіи достаточнаго времени въ достаточно долго веденныхъ опытахъ приходимъ къ первоначальнымъ показаніямъ. Въ опытѣ съ 3 частицами метиловаго спирта чрезъ 10 сутокъ возстановилось 96,8 процентовъ первоначальной кислоты.

Какъ величина достигнутаго пониженія процента свободной фосфористой кислоты, такъ и время наступленія увеличенія процента остаточной кислоты зависятъ отъ количества присутствующаго при реакціи спирта.

	Максимумъ пониженія.	Время начала увеличенія свободной кислоты.
PH_3O_3 + 3 $C_2H_5.OH$	80,5	5 часовъ
PH_3O_3 + 5 $C_2H_5.OH$	78,5	9 »
PH_3O_3 + 15 $C_2H_5.OH$	73,4	50 »

При графическомъ изображеніи этерификаціи фосфористой кислоты, отлагая по оси абсциссъ проценты оставшейся свободной фосфористой кислоты, а по оси ординатъ времена, получаемъ кривую вначалѣ быстро падающую къ оси ординатъ; затѣмъ по мѣрѣ нарастанія свободной кислоты, кривая заворачиваетъ и медленно отдаляется отъ оси ординатъ.

Для провѣрки столь необычнаго хода этерификаціи фосфористой кислоты и возможности, что, быть можетъ, при высшей температурѣ не наступятъ компликаціи, былъ продѣланъ второй рядъ опытовъ, при температурѣ кипѣнія метаксилола. (См. табл. на стр. 214).

Явленіе этерификаціи фосфористой кислоты при 139° повторяютъ явленія, которыя были установлены при изслѣдованіи этерификаціи при 100°. Въ наиболѣе точно изслѣдованныхъ серіяхъ, преимущественно когда въ реакціи участвуетъ значительное число частицъ спирта, мы видимъ сначала (въ первой части кривой соотвѣтственно вышеуказанному графическому изображенію) уменьшеніе чиселъ свободной кислоты, затѣмъ (во второй части кривой) ихъ нарастаніе. Конечно, и максимумы пониженія и времена начала нарастанія свободной кислоты иные, чѣмъ прежде указанные, въ зависимости отъ высшей температуры. Подтвердимъ это данными для системъ съ этиловымъ спиртомъ.

	Максимумъ пониженія.	Время начала увеличенія свободн. кислоты.
PH_3O_3 + 3 $C_2H_5.OH$	79,0	30 минутъ
PH_3O_3 + 5 $C_2H_5.OH$	74,6	30 минутъ
PH_3O_3 + 15 $C_2H_5.OH$	68,1	3 часа
PH_3O_3 + 30 $C_2H_5.OH$	54,8	3 часа

Какъ выше указано, такое аналогичное теченіе этерификаціи фосфористой кислоты съ явленіями, ранѣе изученными, показываютъ не всѣ столбцы таблицы, но преимущественно этерификація фосфористоэтильныхъ системъ. Метильныя системы показываютъ намъ совершенно противное—проценты остаточной кислоты сразу увели-

Таблица II.

Температура 139°.

Время.	PH_3O_3 $+3CH_3.OH$	PH_3O_3 $+3C_2H_5.OH$	PH_3O_3 $+3$изо$C_4H_9.OH$	PH_3O_3 $+5CH_3.OH$	PH_3O_3 $+5C_2H_5.OH$	PH_3O_3 $+15C_2H_5.OH$	PH_3O_3 $+30C_2H_5.OH$
10 минутъ	79,2			76,2	81,6		
15 »	79,3	85,1	80,4	74,5	76,0	85,2	
30 »	80,2	79,0	84,8	75,0	74,6	78,5	
1 часъ	80,7	79,6	86,0	75,9	76,4	77,7	68,1
2 часа	85,2	81,2					
3 »						68,1	56,7
4 »	87,5		86,1				
5 часовъ		82,4		81,6	77,7	68,7	54,8
6 »					77,8		55,1
7 »		84,1				69,3	55,8
8 »		84,3					
9 »		84,6					
10 »		85,5	86,7				
14 »		85,6					58,4
30 »		90,2			88,1	75,5	

чиваются: очевидно, при 10 минутахъ взаимодѣйствія мы уже находимся во второй части кривой, если вспомнимъ вышеуказанное графическое изображеніе реакціи, а первый періодъ ея занимаетъ лишь нѣсколько минутъ времени.

Вѣроятно, такое ненормальное теченіе этерификаціи обусловливается происходящимъ при этомъ разложеніемъ діэтилфосфористоэфирной кислоты инымъ способомъ, но не обычнымъ гидролизомъ. Можно представить, что это происходитъ непосредственнымъ распаденіемъ эфира фосфористой кислоты на простой эфиръ и мета-

фосфористую кислоту, которая затѣмъ въ образующеюся при этерификаціи водою переводится въ фосфористую кислоту

$$P(O.C_2H_5)_2.OH = (C_2H_5)_2O + PO(OH)$$

Возможно также, что распаденіе происходитъ, какъ для сѣрновинной кислоты при взаимодѣйствіи съ алкоголемъ

$$P(O.C_2H_5)_2.OH + 2C_2H_5(OH) = 2(C_2H_5)_2O + P(OH)_3$$

При томъ и другомъ процессѣ возрождается фосфористая кислота. Къ сожалѣнію, мнѣ не удалось, по недостатку времени, провѣрить приведенныя здѣсь предположенія, тѣмъ болѣе, что они не вполнѣ отвѣчаютъ полученнымъ опытнымъ даннымъ.

Диэтилфосфористоэфирная кислота (Н. Левитскаго).

Подобно сѣрнистой кислотѣ, представляющей въ своихъ производныхъ случаи несимметрическаго и симметрическаго строенія, смотря потому, принимать ли сѣру сѣрнистой кислоты въ первомъ случаѣ строенія шестиатомной, а во второмъ—четырехатомной,

$$H-\overset{vi}{S}O_2-OH \qquad\qquad HO-\overset{iv}{S}O-OH$$

точно также и для фосфористой кислоты, смотря по атомности фосфора, возможны несимметрическая и симметрическая формулы:

$$H-\overset{v}{P}O(OH)-OH \qquad\qquad HO-\overset{iii}{P}(OH)-OH$$

Теорія предвидитъ для производныхъ многочисленные случаи изомеріи, но на самомъ дѣлѣ установлена изомерія лишь среднихъ эфировъ:

$$C_2H_5-PO(O.C_2H_5)-O.C_2H_5 \qquad\qquad C_2H_5.O-P(O.C_2H_5)-O.C_2H_5$$

Эфиръ этилфосфиновой к. Гофмана: т. к. 198°; распадается при гидролизѣ на этилфосфиновую кислоту и алкоголь; не окисляется.

Эфиръ Райльтона: т. к. 191°; распадается при гидролозѣ на фосфористую к. и алкоголь; легко окисляется; получается изъ трехxлористаго фосфора.

Большинство химиковъ (Циммерманъ, Михаэлисъ) придаютъ самой фосфористой и происходящимъ изъ нея производнымъ несимметрическую формулу: эта кислота и должна служить исходнымъ веществомъ для полученія несимметрическихъ производныхъ. Такъ

Михаэлисъ, исходя изъ свинцовой соли фосфористой кислоты и іодистаго этила получилъ діэтилфосфористоэфирную кислоту и придаетъ ей несимметричную формулу

$$\overset{v}{P}: \quad H—\overset{v}{P}O—O.C_2H_5$$
$$|$$
$$O.C_2H_5$$

Проф. Н. Меншуткинъ предложилъ мнѣ провѣрить это предположеніе и попробовать получить это соединеніе изъ несомнѣнныхъ производныхъ трехатомнаго фосфора, каковъ, напр., треххлористый фосфоръ. Это тѣмъ болѣе казалось желательнымъ, что не такъ давно, Милобендзкій [1]) показалъ, что при дѣйствіи трехъ частицъ изопропильнаго алкоголя на треххлористый фосфоръ получается хлористый изопропилъ и диизопропилфосфористая кислота:

$$PCl_3 + 3C_3H_7.OH = C_3H_7Cl + P(OC_3H_7)_2OH + 2HCl$$

При взаимодѣйствіи треххлористаго фосфора и первичныхъ спиртовъ въ указанномъ отношеніи частицъ, реакція направляется по тому же направленію. При дѣйствіи этиловаго спирта, такимъ образомъ получается діэтилфосфористая кислота, по реакціи:

$$PCl_3 + 3C_2H_5.OH = C_2H_5Cl + P(O.C_2H_5)_2.OH + 2HCl$$

Въ колбу, снабженную обратно-поставленнымъ холодильникомъ, соединеннымъ съ газометромъ для собиранія выдѣляющагося хлористаго этила, помѣщается этиловый алкоголь, и при хорошемъ охлажденіи, изъ воронки съ краномъ, по каплямъ прибавляется чистый треххлористый фосфоръ. Реакція наступаетъ тотчасъ. Для ея окончанія и удаленія хлористаго этила и соляной кислоты реакцію заканчивали при нагрѣваніи и перегоняли подъ уменьшеннымъ давленіемъ. Къ концу перегонки наступаетъ сильное разложеніе съ выдѣленіемъ фосфористаго водорода. Разъ отогнанный эфиръ для очищенія можетъ быть разогнанъ подъ обыкновеннымъ давленіемъ, безъ значительнаго разложенія. Главная масса его гонится отъ 182° до 187°. Для анализа брали фракціи 184°—186°. Приводимъ числа, полученныя при различныхъ приготовленіяхъ: анализъ III сдѣланъ Г. Крейцеромъ, который приготовилъ и препаратъ.

Теорія для $P(O.C_2H_5)_2OH$ требуетъ		Получено: I	II	III
C	34,78	34,68	34,78	34,59
H	7,97	8,11	8,11	8,01

[1]) Ж. Р. Х. О. 30, 730.

Реакція не даетъ хорошихъ выходовъ: изъ 137 гр. спирта и 150 гр. треххлористаго фосфора, послѣ разгонки, получено 47 гр. фракціи 182°—187°. Улучшить выходы пробовали прибавленіемъ веществъ, соединяющихся съ хлористымъ водородомъ (были испробованы диметиланилинъ, пиридинъ, углекислый натрій), но безъ особаго успѣха (Г. Крейцеръ).

Диэтилфосфористая кислота представляетъ безцвѣтную подвижную жидкость, пріятнаго запаха. Непосредственно послѣ перегонки жидкость пахнетъ фосфористымъ водородомъ. Температура кипѣнія 184°—186°. Удѣльный вѣсъ $d_4^0 = 1,093$.

Эти свойства вполнѣ совпадаютъ съ веществомъ полученнымъ иными путями: Михаэлисъ даетъ для препарата, полученнаго изъ фосфористосвинцовой соли, температуру кипѣнія 184°—185° и $d_{20,5^\circ} = 1,0555$; Торпе и Тюттонъ для препарата, полученнаго изъ фосфористаго ангидрида и этиловаго алкоголя, т. к. 184°—185° $d_{16^\circ} = 1,0749$. Такимъ образомъ, одно и то же вещество получается какъ изъ симметрическихъ, такъ и изъ несимметрическихъ соединеній ряда фосфористой кислоты. Обратимся теперь къ изученію химическихъ свойствъ диэтилфосфористоэфирной кислоты и посмотримъ, которой изъ слѣдующихъ формулъ будетъ отвѣчать ея строеніе,

$$H{-}\overset{\mathrm{v}}{P}O{-}O.C_2H_5 \quad (\text{при P: } O.C_2H_5) \qquad HO{-}\overset{\mathrm{III}}{P}{-}O.C_2H_5 \quad (\text{при P: } O.C_2H_5)$$

Первая формула дана Михаэлисомъ, вторая отличается отъ нея нахожденіемъ воднаго остатка. На открытіе послѣдняго и были сначала направлены опыты. Диэтилфосфористоэфирная кислота растворяется въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ; она слабая кислота, но даетъ соли.

При дѣйствіи натрія въ эфирномъ растворѣ, происходитъ тотчасъ образованія бѣлаго осадка натріевой соли: нѣсколько далѣе будетъ описано дѣйствіе іодистаго этила на это соединеніе. Прибавляя кислоту къ водному раствору азотносеребряной соли, взятой въ количествѣ, требуемомъ теоріей, осадка не происходитъ, но прибавляя двѣ три капли амміака, получается бѣлый объемистый осадокъ серебряной соли. При высушиваніи осадокъ значительно потемнѣлъ и не былъ годенъ для анализа.

Показавъ присутствіе воднаго осадка въ диэтилфосфористоэфирной кислотѣ, по реакціи брома, характерной именно для производныхъ трехатомнаго фосфора, доказывается равноцѣнность оксэтиль-

ныхъ группъ. Реакція брома на фосфористоэфирную кислоту весьма энергичная: кислоту нужно охлаждать снѣгомъ и солью и приливать бромъ по каплѣ, пока цвѣтъ его не перестанетъ исчезать мгновенно. При опытахъ получается бромистый этилъ (т. к. 39°—40°), а остатокъ въ колбѣ при раствореніи въ водѣ давалъ реакціи на фосфорную кислоту, собственно на метафосфорную. Реакція выражается равенствомъ:

$$P(O.C_2H_5)_2.OH + Br_2 = 2C_2H_5Br + PO_2.OH$$

Какъ водный, такъ и спиртовый, растворъ диэтилфосфористоэфирной кислоты, возстановляютъ сулему и даютъ бѣлый осадокъ каломеля.

Перечисленные выше признаки: 1) образованіе изъ треххлористаго фосфора; 2) присутствіе воднаго остатка; 3) равноцѣнность оксэтильныхъ группъ; 4) легкость окисленія,—заставляютъ, въ противоположность мнѣнію Михаэлиса, признать въ диэтилфосфористоэфирной кислотѣ соединеніе, относящееся къ симметрическому ряду фосфорной кислоты, производное трехатомнаго фосфора.

Придя къ этому выводу, сдѣлалось необходимымъ повторить опытъ Михаэлиса переводъ диэтилфосфористоэфирной кислоты, чрезъ натріевое производное, при дѣйствіи іодистаго этила, въ эфиръ диэтилфосфиновой кислоты.

$$\overset{III}{HO—P—O.C_2H_5} \atop {|\atop O.C_2H_5}$$

диэтилфосфористоэфирная к.

$$\overset{V}{C_2H_5—PO—O.C_2H_5} \atop {|\atop O.C_2H_5}$$

этилфосфиновая к.

Повторяя опыты, мы получили тѣ же результаты какъ и Михаэлисъ. Полученный этилфосфиновый эфиръ кипѣлъ при 198° — 198°,5 и при анализѣ далъ слѣдующія числа.

	Теорія	Опытъ
C	43,37	42,66
H	9,03	9,07

При разсматриваемой реакціи совершается очень своеобразный переходъ отъ соединенія трехатомнаго къ соединенію пятиатомнаго фосфора. Трудность дать объясненіе для перехода, быть можетъ, и заставила Михаэлиса признать диэтилфосфористоэфирную кислоту за производное пятиатомнаго раствора. Но Михаэлисъ не разсмотрѣлъ этотъ вопросъ исчерпывающимъ образомъ и въ нашей лабораторіи будутъ поставлены новые опыты для объясненія этого превращенія.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

333. Ацетилированіе нѣкоторыхъ амидопроизводныхъ рядовъ нафталина и хинолина.

С. Цыбульскаго.

Реакція ацетилированія, веденная количественно, позволила проф. Н. Меншуткину сравнить анилины съ прочими аминами, равно какъ установить, что ацетилированіе, примѣненное къ соединеніямъ, изомернымъ по относительному положенію боковой цѣпи, даетъ тѣ же выводы, какъ и примѣненіе болѣе точно протекающихъ реакцій, какъ напр. дѣйствіе галоидгидриновъ. По порученію проф. Н. Меншуткина, мною была сдѣлана попытка приложить реакцію ацетилированія для изслѣдованія вліянія помѣщенія боковой цѣпи въ производныхъ нафталина и хинолина.

Навѣски амидопроизводныхъ и чистой уксусной кислоты запаивались въ стеклянные шарики и нагрѣвались опредѣленное время въ парахъ нитробензола при 210°. Затѣмъ трубки вынимались, быстро охлаждались, разбивались въ стклянкахъ съ пришлифованными пробками и титровались баритовой водой въ присутствіи фенолфталеина.

Методъ примѣнимъ къ такимъ амидопроизводнымъ, которые, подобно анилину, не обладаютъ щелочной реакціей.

Вести реакцію ацетилированія именно при температурѣ 210° было рѣшено потому, что позволяло сдѣлать выводы и о возможности примѣненія этой реакціи также къ опредѣленію первичности или вторичности амидопроизводныхъ разсматриваемыхъ рядовъ. Выборъ этой температуры для опытовъ сдѣлалъ неизбѣжнымъ произвести при этой же температурѣ и ацетилированіе анилина, которое дало слѣдующіе результаты:

	Получасовая скорость	Предѣлъ
Анилинъ + $C_2H_4O_2$	68,71%	73,54%

Предѣлъ является гораздо ниже, чѣмъ при температурахъ, изслѣдованныхъ проф. Н. Меншуткинымъ. Комбинируя его опыты [1]) съ найденнымъ мною, получаемъ слѣдующее соотношеніе величинъ предѣла (въ процентахъ) съ температурой:

Температура	100°	135°	154°	182°	210°
Предѣлъ . .	85,05	83,39	79,68	78,12	73,54

[1]) Ж. Р. Х. О. 14, 260.

Переходимъ теперь къ описанію опытовъ ацетилированія соединеній ряда нафталина.

Нафтиламины и тетрагидронафтиламины. Всѣ эти вещества были покупныя и для опыта подвергались лишь необходимому очищенію.

Нафтиламины при ацетилированіи дали слѣдующіе результаты:

	Получасовая скорость	Предѣлъ
α-Нафтиламинъ	35,5	Отъ 47%—49%
β-Нафтиламинъ	69,1	82,8

Полученіе точныхъ цифръ затрудняется краснымъ цвѣтомъ, которымъ являются окрашенными продукты реакціи. Несмотря на неполную точность этихъ цифръ, нельзя не видѣть, что относительное помѣщеніе аминогрупы при углеродѣ нафталиннаго кольца въ α- и β-нафтиламинахъ

NH_2 NH_2

чрезвычайно вліяетъ на величину какъ скорости ацетилированія, такъ и предѣла его: при β положеніи аминогруппы получаются значительныя, впрочемъ близкія къ анилину, проценты для скорости ацетилированія и предѣла его; α-нафтиламинъ даетъ чуть не вполовину меньшія цифры.

Присоединеніемъ водорода нафтиламины переходятъ въ тетрагидронафтиламины; при этомъ, какъ извѣстно, по опытамъ Бамбергера, гидрированіе происходитъ въ различныхъ кольцахъ и гидронафтиламины имѣютъ слѣдующее строеніе.

H_2 H H_2 H H_2 H H_2 NH_2 — H H_2 H H_2 H $H.NH_2$ H H_2

Соотвѣтственно измѣненію состава увеличиваются и проценты ацетилированія, вслѣдствіе усилившейся щелочности основаній.

	Получасовая скорость	Предѣлъ
Тетрагидро - α - нафтиламинъ	63,3	—
Тетрагидро - β - нафтиламинъ	89,7	95,3

По цифрѣ получасовой скорости тетрагидро-α-нафтиламинъ сдѣлался ароматическимъ амидопроизводнымъ и далъ цифру того же порядка, какъ анилинъ. Цифра предѣла осталась неопредѣленною, вслѣдствіе сильнаго окрашиванія, которое появляется при продолжительномъ нагрѣваніи. Тетрагидро-β-нафтиламинъ даетъ числа, отвѣчающія ацетилированію первичныхъ предѣльныхъ аминовъ, или правильнѣе, соотвѣтственно первичнымъ аминамъ полиметиленоваго ряда.

Тетрагидрохинолинъ и *тетрагидротолухинолины.* Ацетилированіе этихъ соединеній было сдѣлано послѣ того, какъ проф. Н. Меншуткинымъ была указана возможность приложенія этого метода для установленія вліянія боковыхъ цѣпей въ анилинахъ. Желательно было этимъ путемъ провѣрить выводы, полученные Н. Меншуткинымъ для ряда хинолина дѣйствіемъ бромистаго аллила въ бензольномъ растворѣ. Кромѣ того имѣлось въ виду посмотрѣть, нѣтъ ли связи между изучаемыми соединеніями и вышеизслѣдованными производными нафталина.

Хинолинъ, какъ третичное основаніе, не ацетилируется, а потому опытъ произведенъ съ тетрагидрохинолиномъ, который изъ хинолина происходитъ присоединеніемъ четырехъ атомовъ водорода къ пиридинному кольцу хинолина:

H_2
H_2
H_2
NH

Ацетилированіе тетрагидрохинолина привело къ слѣдующимъ цифрамъ.

	Получасовая скорость	Предѣлъ
Тетрагидрохинолинъ	16,80	35,42

Какъ вторичное основаніе, тетрагидрохинолинъ даетъ меньшіе проценты ацетилированія сравнительно съ тетрагидронафтиламиномъ: вліяніе замѣны углероднаго атома въ кольцѣ нафталина атомомъ азота, къ сожалѣнію, не можетъ быть съ точностью выведено изъ полученныхъ цифръ, но, повидимому, она вліяетъ на пониженіе процента ацетилированія.

Для изученія вліянія боковой цѣпи было изслѣдовано ацетилированіе тетрагидротолухинолиновъ. Толухинолины были приготовлены

по способу Кнюппеля [1]) изъ изомерныхъ толуидиновъ, глицерина и мышьяковой кислоты. Вполнѣ чистые толухинолины гидрировались оловомъ и соляной кислотой. Присоединеніе, особенно для парасоединенія, не совершается легко и требуетъ повторнаго примѣненія реакціи: соединенія считались чистыми только по удостовѣреніи анализомъ. Орто и метасоединенія суть жидкости: первое кипитъ при 257°, второе при 264°. Паросоединеніе кристаллизовалось въ свѣтложелтыхъ пластинкахъ: т. плав. 34°, т. кипѣнія 260°—261°. Ацетилированіе дало слѣдующія цифры:

	Получасовая скорость	Предѣлъ
Гидроортотолухинолинъ	1,24	23,70
Гидрометатолухинолинъ	12,52	29,67
Гидропаратолухинолинъ	20,73	40,02

Какъ видно изъ этихъ цифръ, боковая цѣпь при различномъ помѣщеніи въ гетероциклическомъ кольцѣ хинолина оказываетъ различное вліяніе на ходъ ацетилированія. Даемъ формулы строенія изучаемыхъ соединеній.

H_2, H_2, H_2, CH_3, NH

Ортосоединеніе.

H_2, H_2, H_2, CH_3, NH

Метасоединеніе.

H_2, CH_3, H_2, H_2, NH

Парасоединеніе.

Формулы показываютъ, что хотя мы сохранили обычныя названія, но эти названія выражаютъ иныя положенія боковой цѣпи, чѣмъ въ ряду ароматическихъ соединеній. Во всякомъ случаѣ, въ ортогидротолухинолинѣ боковая цѣпь наиболѣе близка къ азотному атому, а въ параположеніи наиболѣе отдалена отъ него. Сравнивая проценты ацетилированія этихъ соединеній и тетрагидрохинолина видимъ, что не только въ орто-, но и въ метаположеніи происходитъ пониженіе какъ цифръ для скоростей, такъ и предѣловъ. Только для гидропаратолухинолина какъ скорость, такъ и предѣлъ нѣсколько болѣе, чѣмъ для гидрохинолина. Боковая цѣпь, смотря по относительному положенію, то понижаетъ, то повышаетъ процентъ ацетилированія. Между собою проценты ацетилированія трехъ изомерныхъ гидротолухинолиновъ постепенно и значительно возрастаютъ отъ орто-, чрезъ мета-, къ парасоединенію. Такое соотноше-

[1]) Berl. Ber. *1896*, 1765.

ніе вполнѣ совпадаетъ съ отношеніемъ константъ скоростей, найденныхъ проф. Н. Меншуткинымъ [1]) для взаимодѣйствія этихъ соединеній съ бромистымъ аллиломъ (орто — 284, мета — 349 и пара 610) или съ бромистымъ метиломъ (орто — 187, мета — 247, пара—368).

Изъ химической лабораторіи Московскаго Университета.

142. Полученіе α-метиладипиновой кислоты.

Студ. Евгенія Пржевальскаго.

По предложенію проф. Вл. Вас. Марковникова, я занимался въ прошломъ году приготовленіемъ α-метиладипиновой кислоты по методу Дикмана, т. е. дѣйствіемъ алкогольнаго раствора натрія на эфиръ адипиновой кислоты. При этомъ получается соотвѣтствующій кетоэфиръ замкнутаго строенія; замѣщеніемъ въ немъ одного водорода метиломъ получаютъ соотвѣтствующее метилированное производное, разлагая которое достигаютъ образованія требуемой кислоты.

Реакціи совершаются по уравненіямъ:

$$\begin{array}{l}\quad COOC_2H_5\\ CH_2\diagup\ \ \ |CH_2{-}COOC_2H_5\\ CH_2{-}{-}{-}CH_2\end{array} + C_2H_5ONa = \begin{array}{l}\qquad CO\\ CH_2\diagup\ \diagdown CNa{-}COO_2H_5\\ CH_2{-}{-}{-}CH_2\end{array} + 2C_2H_5OH$$

$$\begin{array}{l}\qquad CO\\ CH_2\diagup\ \diagdown CNa{-}COOC_2H_5\\ CH_2{-}{-}{-}CH_2\end{array} + CH_3J = \begin{array}{l}\qquad CO\\ CH_2\diagup\ \diagdown C<\begin{array}{l}CH_3\\ COOC_2H_5\end{array}\\ CH_2{-}{-}{-}CH_2\end{array} + NaJ$$

$$\begin{array}{l}\qquad CO\\ CH_2\diagup\ \diagdown C<\begin{array}{l}CH_3\\ COOC_2H_5\end{array}\\ CH_2{-}{-}{-}CH_2\end{array} + 2KOH = \begin{array}{l}\quad COOK\\ CH_2\diagup\ \ \ |CH<\begin{array}{l}CH_3\\ COOK\end{array}\\ CH_2{-}{-}{-}CH_2\end{array} + C_2H_5OH$$

α-метиладипиновая кислота была этимъ путемъ получена Буво [2]), поэтому при приготовленіи ея слѣдовали указаніямъ, изложеннымъ въ статьѣ Буво.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. *1902*, 417.

[2]) Bull. Soc. ch. 21 [3], 1019.

*

Въ виду того, что нѣкоторыя данныя, полученныя нами, не согласны съ данными статьи Буво, мы сочли нелишнимъ сообщить полученные въ нашей работѣ результаты и въ то же время дать подробное описаніе полученія α-метиладипиновой кислоты, не существующее въ русской химической литературѣ.

Необходимый для синтеза средній этиловый эфиръ адипиновой кислоты былъ полученъ по способу Вл. Марковникова и Эгиза [1]) взаимодѣйствіемъ адипиновой кислоты и спирта въ присутствіи сѣрной кислоты.

Наилучшіе выходы эфира (70%) получаются, если абсолютнаго спирта брать приблизительно въ 3 раза больше, чѣмъ нужно по разсчету, и смѣсь нагрѣвать на песчаной банѣ при кипѣніи въ продолженіе 20 часовъ. Точка кипѣнія эфира 247°—248° (при обыкновенномъ давленіи). Адипиновая кислота, предоставленная мнѣ проф. Марковниковымъ, полученная изъ гексанафтена, была совершенно чиста.

60 гр. эфира адипиновой кислоты были растворены въ 120 грам. чистаго толуола и къ смѣси прибавлено въ небольшихъ кусочкахъ 14 гр. металлическаго натрія. Реакція начинается при нагрѣваніи около 90°.

Смѣсь съ натріемъ нагрѣвали на масляной банѣ при температурѣ 120°—140° въ продолженіе 4-хъ часовъ, часто взбалтывая. Реакція идетъ довольно энергично. Продуктъ реакціи въ видѣ плотной массы бураго цвѣта разлагали 10%-ой уксусной кислотой, беря послѣднюю въ небольшомъ избыткѣ. Для предупрежденія возможной вспышки не вошедшаго въ реакцію натрія разложеніе уксусной кислотой велось въ присутствіи небольшого количества эфира, благодаря чему образовавшійся кетоэфиръ, толуолъ и не вошедшій въ реакцію эфиръ адипиновой кислоты находились въ эфирномъ растворѣ. Для отдѣленія кетоэфира эфирный растворъ обработали (2 раза) 15%-мъ растворомъ ѣдкаго кали. Кетоэфиръ выдѣлился въ видѣ кристаллической каліевой соли. Такъ какъ эта соль легко растворима въ водѣ, то прибавленіемъ воды переведя ее въ растворъ, затѣмъ легко отдѣляютъ ее отъ эфирнаго слоя. При прибавленіи къ водному раствору уксусной кислоты (10%-й) выдѣляется кетоэфиръ, который извлекли эфиромъ, промыли содой и водой и высушили прокаленной глауберовой солью. Отогнавъ эфиръ, кетоэфиръ нѣсколько разъ фракціонировали съ дефлегматоромъ подъ уменьшен-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 6, 61.

нымъ давленіемъ; его температура кипѣнія при 18 мм.—110°. Буво даетъ т. к. кетоэфира при 22 мм.—113°.

Кетоэфиръ—безцвѣтная, маслообразная жидкость съ слабымъ пріятнымъ запахомъ. Выходъ совершенно чистаго продукта—60% теоріи.

Для введенія въ полученный кетоэфиръ метиловой группы, сначала, дѣйствуя алкоголятомъ натрія, получили его натріевое производное, представляющее бѣлый осадокъ, растворяющійся при нагрѣваніи. Послѣ охлажденія, соединивъ реакціонную колбу съ обратно поставленнымъ холодильникомъ, приливали къ смѣси понемногу іодистый метилъ, котораго взяли небольшой избытокъ. Наблюдается тотчасъ же довольно сильное разогрѣваніе. Нагрѣваніемъ въ продолженіе 10 мин. на водяной банѣ реакцію доводятъ до конца.

Обработавъ реакціонную жидкость въ дѣлительной воронкѣ водой, внизу воронки имѣли маслообразную жидкость, довольно трудно отстаивающуюся отъ воды—метиловое производное кетоэфира. Выходъ сырого продукта—69% теоріи.

При перегонкѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ, послѣ многократныхъ фракціонировокъ, выдѣлили главную фракцію метилкетоэфира съ т. к. при 22 мм.—113°. Буво даетъ т. к. при такомъ же давленіи—108°. Ошибочность послѣдняго опредѣленія подтверждается также даннымъ Дикмана [1]), который для этого же α-метил-β-кетопентаметиленкарбоноваго эфира опредѣляетъ т. к. при 11 мм.—103°. Всѣ опредѣленія температуры кипѣнія относятся къ полному погруженію ртутнаго столба въ пары.

Метилкетоэфиръ—безцвѣтная, пахнущая, густая жидкость уд. в. $d_0^0 = 1,0659$. Буво даетъ $d_0^0 = 1,0529$.

Анализъ далъ слѣдующіе результаты:

I. 0,224 гр. вещества дали: CO_2—0,5186 гр.; H_2O—0,1662 гр., что соотвѣтствуетъ:

C — 63,17%	высчитано	C — 63,49%
H — 8,26%	для $C_9H_{14}O_3$	H — 8,29%

II. 0,1802 гр. вещества дали: CO_2—0,4182 гр.; H_2O—0,1328 гр., что соотвѣтствуетъ:

C — 63,30%
H — 8,24%

Для полученія изъ метилкетоэфира α-метиладипиновой кислоты, эфиръ омылили алкогольнымъ KOH. Ѣдкаго кали было взято въ $2^1/_2$ раза больше, чѣмъ по разсчету. Омыленіе вели, нагрѣвая жид-

[1]) Lieb. Ann. 317, 67.

кость до слабаго кипѣнія въ продолженіе 2-хъ часовъ. По окончаніи реакціи содержимое колбы разбавили водой и, отогнавъ спиртъ, остатокъ отфильтровали. Фильтратъ, представлявшій каліевую соль α-метиладипиновой кислоты, разложили сѣрной кислотой уд. в. 1,375 и извлекали эфиромъ, послѣ отгонки котораго получили 7 гр. сырого продукта, что составляетъ почти теоретическое количество.

Т. кип. α-метиладипиновой кислоты при 30 мм.—230°. При охлажденіи кислота застываетъ въ бѣлую кристаллическую массу. Точка плавленія перегнанной кислоты 57,5°—61,5°. Буво даетъ т. пл. 60°.

Дальнѣйшее изслѣдованіе этой α-CH_3-адипиновой кислоты производится проф. Вл. Вас. Марковниковымъ.

Москва.
31 января 1903 г.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Университета.

143. Изъ области циклическихъ соединеній.

Окисленіе ментона, пулегона и β-метилциклогексанона. Кислоты пировинныя: вращающая и рацемическая и ихъ ангидриды.

Вл. Марковникова.

Когда циклическія соединенія стали за послѣдніе 10 лѣтъ все болѣе и болѣе привлекать къ себѣ вниманіе химиковъ, естественно, что при ихъ изслѣдованіи очень часто примѣнялась одна изъ наиболѣе употребительныхъ реакцій — реакція окисленія. Изъ болѣе сложныхъ циклическихъ соединеній ранѣе другихъ былъ предметомъ изслѣдованія давно уже извѣстный ментолъ, а затѣмъ ментонъ. Первыя изслѣдованія продуктовъ глубокаго окисленія ментола относятся еще къ тому времени, когда только что начало устанавливаться правильное представленіе о ихъ строеніи [1]), и ментолъ просто помѣщали въ группу камфаръ [2]); еще въ 1883 г. Нэгели, въ своемъ извѣстномъ изслѣдованіи съ оксимами, нашелъ «не безполезнымъ испытать, не даетъ ли ментолъ оксима подобно обыкновенной камфарѣ» [3]). Несмотря на неудачу выбора окислителя, хамелеона въ кисломъ растворѣ, изслѣдованіе Арта является, сравни-

[1]) Arth. Ann. de ch. et de phys. [6], 7, 440 (*1886*) Berl. Ber. 19. 436 *c*.
[2]) Бейльштейнъ «Handbuch» второе изд. *1888* г. Тоже во всѣхъ учебникахъ.
[3]) Berl. Ber. 16, 499.

тельно съ позднѣйшими, образцовымъ по тщательности выполненія и точности описываемыхъ имъ результатовъ. Марганцевая кислота въ кислыхъ растворахъ оказалась слишкомъ энергичнымъ окислителемъ, вызывавшимъ глубокое расщепленіе, такъ что главными продуктами окисленія были кислоты муравейная, уксусная, пропіоновая и масляная. Первичныхъ продуктовъ получалось сравнительно очень немного. Между ними Артъ нашелъ кислоту $C_{10}H_{18}O_3$, названную имъ оксиментиловой, (густая жидкость съ т. к. 173°—175° при 15 мм. и 280°, безъ поправки, при атмосфер. давленіи) и кристаллическую $C_7H_{12}O_4$, которую онъ назвалъ β-пимелиновой.

Дальнѣйшія изслѣдованія были направлены преимущественно къ разъясненію строенія кислотъ, описанныхъ Артомъ, или же касались лишь главнымъ образомъ выработки лучшаго способа полученія кислоты $C_7H_{12}O_4$ [1]). Окисленіе велось менѣе энергично, но при этомъ оставлялись безъ вниманія еще другія образующіяся при этомъ трудно летучія или даже нелетучія кислоты. Мерлендеръ [2]), окисляя ментонъ хамелеономъ, разсматривалъ оксиментиловую кислоту Арта

$$\begin{array}{c}C_3H_7\\ |\\ CH_3COCH_2CH_2CHCH_2CO_2H\end{array}$$

какъ β-пропилацетилвалеріановую $CH_3COCH_2CH_2CHCH_2CO_2H$, а происходящую изъ нея дальнѣйшимъ окисленіемъ кислоту $C_7H_{12}O_4$, какъ пропилянтарную кислоту

$$\begin{array}{c}C_3H_7\\ |\\ CO_2HCHCH_2CO_2H\end{array}$$

Соотвѣтственно этому въ ментолѣ и ментонѣ алкогольная и кетонная группы принимались въ орто или α положеніи къ углероду, при которомъ стоитъ метилъ, и въ β положеніи къ пропилированному углероду

$$\begin{array}{ccc}
\begin{array}{c} C_3H_7\\ H\\ H_2\diagup\;\diagdown H_2\\ |\qquad|\\ H_2\diagdown\;\diagup CO\\ H\\ CH_3\end{array}
&
\begin{array}{c} C_3H_7\\ H\\ H_2\diagup\;\diagdown H_2\\ |\qquad|\\ H_2\diagdown\quad CO_2H\\ CO\\ CH_3\end{array}
&
\begin{array}{c} C_3H_7\\ H\\ H_2\diagup\;\diagdown CO_2H\\ |\\ CO_2H\end{array}
\end{array}$$

β-пропилацетилвалеріановая кислота. — пропилянтарная кислота.

---

[1]) Menasse u. Rupe Berl. Ber. 27, 1818 (*1894*).

[2]) Mehrländer. Zur Kenntniss des Menthols. Dissert. *1887*. Изслѣдованія Мерлендера приведены впослѣдствіи въ статьѣ Бекмана въ Lieb. Ann. 289, 378.

Расщепленіе принималось, слѣдовательно, въ сторону сосѣдняго моногидрогенизированнаго углерода.

Далѣе мы увидимъ, что хотя такой взглядъ былъ невѣренъ, но Мерлендеръ имѣлъ на столькоже право предполагать кетонную группу въ положеніи α къ метилированному углероду, какъ другіе, а вслѣдъ за ними и онъ самъ считалъ ее въ положеніи β.

Но вскорѣ затѣмъ Земмлеръ [1]) окисляетъ хамелеономъ при охлажденіи пулегонъ и получаетъ почти теоретическое количество кислоты $C_7H_{12}O_4$, кипѣвшей при 210°—212°, при 14,5 мм. Послѣ растворенія въ хлороформѣ и осажденія бензоломъ, кислота плавилась при 84,5°. Кислота была не совсѣмъ чиста и дала при анализахъ углерода больше на 0,16°/₀, а въ серебряной соли 0,06°/₀, содержала, слѣдовательно, примѣсь высшей двуосновной или низшей одноосновной. Такъ какъ при этомъ образуется еще ацетонъ, то Земмлеръ заключилъ, что въ пулегонѣ находится группа $=C\begin{matrix}CH_3\\ \\CH_3\end{matrix}$ и формула пулегона должна быть:

```
 CH3 CH3
   \ /
    C
    ||
H2 / \ O
   |   |
H2 |   | H2
    \ /
    HCH3
```

Только при такомъ строеніи, по его мнѣнію, можетъ образоваться двуосновная кислота, и въ тоже время ацетонъ:

```
   CO2H
  /        CO2H
CH2         |
|          CH2
CH2 — CH /
      CH3
```

Эта формула подтвердилась потомъ дѣйствительно всѣми другими превращеніями пулегона. Кромѣ того, строеніе двуосновной кислоты

---

[1]) Berl. Ber. 25, 3513 (*1892*).

$C_7H_{12}O_4$, какъ β-метиладипиновой, онъ думалъ подтвердить способностью ея окисляться далѣе хамелеономъ въ оксикислоту

$$CO_2HCH_2CH_2CO\overset{CH_3}{H}CH_2CO_2H$$

легко переходящую въ γ валеролактонуксусную кислоту

$$\underbrace{COCH_2CH_2}_{O}C(CH_3)CH_2CO_2H\ ,$$

которая плавится 62°—65°, разлагается при кипѣніи и даетъ соли соотвѣтствующей оксикислоты. Слѣдуетъ, однако, замѣтить, что полученіе оксикислоты и ея лактона не исключало возможности мета (α) положенія въ пулегонѣ боковыхъ цѣпей

$$\begin{array}{ccccc} & CH_2 & & & \\ CH_2 & & C=C & & CH_3 \\ CH_2 & & CO & & CH_3 \\ & CH & & & \\ & CH_3 & & & \end{array}$$

Въ такомъ случаѣ при окисленіи должна получиться α-метиладипиновая кислота, которая при дальнѣйшемъ окисленіи можетъ дать δ-оксикислоту и δ-лактоновую кислоту. Въ то время α-метиладипиновая кислота еще не была извѣстна. Кромѣ того, какъ увидимъ ниже, не исключается возможность, при данныхъ условіяхъ окисленія, образованія вторичной $CO_2HCH\overset{}{CH_2}\underset{CH_3}{CH}CH_2CO$ (—O—) δ-оксикислоты и возможно, что Земмлеръ имѣлъ смѣсь лактоновъ съ преобладаніемъ γ-соединеній. Земмлеръ сдѣлалъ свое заключеніе на основаніи возстановленія пулегона въ ментолъ, за годъ передъ тѣмъ доказаннаго Бекманномъ и Плейсснеромъ [1]), въ ментолѣ же псевдопропилъ и метилъ принимались въ параположеніи. Но это нельзя было считать строго доказаннымъ. Только позднѣе, когда сдѣлалась извѣстна α кислота, можно было съ увѣренностью сказать, что Земмлеръ имѣлъ β-метиладипиновую кислоту. Съ современной точки зрѣнія изслѣдованіе Земмлера имѣетъ то важное значеніе, что оно твердо установило формулы не только пулегона, но также ментола и ментона, какъ веществъ, содержащихъ не пропильную, а псевдопропильную группу. На основаніи этихъ результатовъ, Земмлеръ справедливо

[1]) Lieb. Ann. **262**, 30.

заключаетъ, что оксиментиловая кислота Арта есть ничто иное, какъ δ-изобутирил-β-метилвалеріановая кислота

$$(CH_3)_2CHCOCH_2CH_2\underset{CH_3}{CH}CH_2CO_2H$$

Мерлендеръ въ своей позднѣйшей общей работѣ съ Бекманномъ [1]) примкнулъ ко взгляду Земмлера.

Способъ полученія β-метиладипиновой кислоты изъ пулегона долженъ быть лучше всѣхъ остальныхъ. Это обусловливается присутствіемъ радикала пропилидена, на который легко направляется окисленіе.

Въ ментолѣ или въ ментонѣ условія уже нѣсколько иныя. Притомъ же мы замѣтили, что если исходить изъ ментола, то даже тогда, когда хамелеона введено въ реакцію значительно болѣе, чѣмъ требуется для образованія ментона, часть ментола остается, однако неокисленной. Это приводитъ къ заключенію, что окисленіе можетъ направляться отчасти непосредственно на ментольное кольцо, раньше, чѣмъ алкогольный углеродъ перейдетъ въ кетонъ и продукты окисленія ментола могутъ оказаться отчасти отличными отъ продуктовъ окисленія ментона. Мы будемъ говорить только о ментонѣ.

Изученіе продуктовъ окисленія этого циклическаго кетона съ двумя боковыми цѣпями должно пролить свѣтъ на вопросъ, въ какомъ направленіи должно происходить расщепленіе аналоговъ ментона подъ вліяніемъ различнаго относительнаго положенія карбонильной группы и боковыхъ цѣпей.

Окисленія кетоновъ съ боковыми цѣпями вообще почти совсѣмъ не изслѣдованы. Киппингъ [2]) нашелъ, что αα диметилциклогексанонъ

$$CH_2\begin{array}{l}\diagup CH_2-CH_2\diagdown\\ \diagdown \underset{CH_3}{CH} - CO\diagup\end{array}CHCH_3$$

съ азотной кислотой даетъ αα-оксиметилглутаровую кислоту $CO_2H\underset{OH}{CH}-CH_2\underset{CH_3}{CH}CO_2H$. Въ этомъ случаѣ боковыя цѣпи одинаковы и положеніе метила исключаетъ другое направленіе первой стадіи расщепленія.

Для ментона вопросъ этотъ считается тоже рѣшеннымъ; Манассе и Рупе, окисляя ментонъ хамелеономъ, пришли къ заключенію, что при этомъ, какъ у Земмлера изъ пулегона, образуется, почти въ теоретическомъ количествѣ, β-метиладипиновая кислота. Мер-

[1]) Lieb. Ann. 289, 378.

[2]) Journ. Chem. Soc. 67, 349. Berl. Ber. 28, R. 647.

лендеръ [1]) говоритъ, что въ уксуснокисломъ растворѣ съ хромовой кислотой онъ получалъ до $80^0/_0$ кетонокислоты, противъ $123^0/_0$, требуемыхъ теоріей. При дальнѣйшемъ окисленіи хамелеономъ или хромовой смѣсью кетонокислота переходитъ въ β-метиладипиновую кислоту. На основаніи этихъ данныхъ составилась слѣдующая схема окисленія ментона:

C_3H_7 | CH; CH_2 / \ CO; | ; CH_2 \ / CH_2; CH; CH_3

C_3H_7 | CO, CO_2H | ; | CH_2, | CH_2; CH_2—CH / ; CH_3

Кетокислота

CO_2H | CH_2 | CH_2—CH; CO_2H | CH_2 /; CH_3

β- метиладипиновая кислота.

О другихъ продуктахъ окисленія не упоминается.

Для нашихъ изслѣдованій метилпентаметилена намъ была необходима въ значительныхъ количествахъ метиладипиновая кислота для полученія изъ нея исходнаго продукта — метилпентанона. Мы остановились на β-метиладипиновой кислотѣ, которая приготовлялась у насъ по описанію Манассе и Рупе. Убѣдившись при первыхъ же опытахъ, что реакція протекаетъ далеко не такъ чисто, какъ можно было заключить изъ статьи названныхъ химиковъ, мы для болѣе обстоятельнаго разъясненія процесса окисленія сочли полезнымъ изслѣдовать нѣкоторые изъ получаемыхъ при этомъ продуктовъ. Большая часть этихъ изслѣдованій была окончена уже въ 1898 году и сдѣлана при дѣятельномъ участіи В. Гирша, которому съ особеннымъ удовольствіемъ высказываемъ благодарность.

Прежде всего, слѣдуетъ замѣтить, что при многократномъ повтореніи приготовленія кислоты, мы послѣ тщательныхъ выпариваній на водяной банѣ никогда не получали выходовъ сырой кислоты болѣе $70^0/_0$ противъ теоріи, содержавшихъ иногда до $42^0/_0$ довольно чистой кислоты метиладипиновой.

При перегонкахъ сырого продукта при 11—14 мм. всегда получается весьма значительная фракція отъ 130° до 190°. Часть выше 190°, состоящая, главнымъ образомъ, изъ β-кислоты, подъ конецъ перегонялась при 230°. Въ низшихъ фракціяхъ найдено довольно значительное количество ангидрида пировинной кислоты вращающей.— Изъ этихъ данныхъ слѣдуетъ, что при употребительныхъ способахъ окисленія только около половины ментона переходитъ въ нелетучія

[1]) Lieb. Ann. 289, 378, (*1895*).

кислоты и въ томъ числѣ отъ 30% до 40% въ β-метиладипиновую кислоту. При нѣсколько измѣненныхъ условіяхъ, общее количество нелетучихъ кислотъ можетъ быть повышено до 70%, а количество β-кислоты до 45%.

Посмотримъ теперь, какъ окисляется другая половина ментона. Земмлеръ нашелъ, что β-метиладипиновая кислота окисляется хамелеономъ въ оксикислоту $CO_2HCH_2CH_2C(OH)(CH_3)CH_2CO_2H$, получающуюся въ видѣ кристаллическаго лактона. Нами найдено, что при нагрѣваніи окисленіе идетъ еще дальше и получается еще жидкій γ-лактонъ валеріановой кислоты $COCH_2CH_2CHCH_3$ (CO и CH связаны черезъ O) и, можетъ быть, глутаровая кислота.

Этотъ продуктъ вѣроятно находится въ среднихъ фракціяхъ продуктовъ окисленія; ихъ слѣдуетъ отнести на счетъ образующейся первоначально β-метиладипиновой кислоты. Судя по относительному количеству этой фракціи, слѣдуетъ принять, что не менѣе 60% ментона окисляется въ β кислоту. Что касается пировинной кислоты, не найденной въ продуктахъ окисленія β-кислоты, то она образуется или непосредственно изъ ментона чрезъ γ-оксиментонъ (кольцо: C_3H_7, CO, HO, CH_3), или, вѣроятнѣе, изъ γ-оксиметиладипиновой $CO_2HCH_2C(OH)(CH_3)CHCH_2CO_2H$, присутствіе которой хотя не доказано, но иначе трудно объяснить ея образованіе. Присутствіе въ большемъ или меньшемъ, но всегда сравнительно незначительномъ количествѣ продуктовъ, кипящихъ выше β-метиладипиновой кислоты, показываетъ, что распаденіе ментона идетъ отчасти еще въ другомъ направленіи, а именно: (кольцо: C_3H_7, CO, —a, CH_3), въ направленіи, обозначенномъ чертою *a* съ образованіемъ кислоты метилизопропиладипиновой $CO_2HCH(CH)_3CH_2CH_2CH(C_3H_7)CO_2H$, которая можетъ частью окисляться далѣе въ α-изопропил-γ-ацетилмаслянную кислоту $CH_3COCH_2CH_2CH(C_3H_7)CO_2H$ и еще далѣе въ α-изопропилглутаровую кислоту $CO_2HCH_2CH(C_3H_7)CO_2H$.

Интересно здѣсь то обстоятельство, что окисленіе направляется преимущественно на третичный углеродъ *a* группы $\frac{CH_3}{CH_3}>CH-\overset{a}{C}H$, стоящей подъ ближайшимъ вліяніемъ карбонила, между тѣмъ какъ третій третичный углеродъ въ группѣ $\underset{CH_3}{CH}$ остается, повидимому, нетронутымъ, ибо между низкокипящими кристаллическими продуктами окисленія найденъ только ангидридъ пировинной кислоты, но не найдено ангидрида янтарной кислоты. Послѣдняя должна бы получаться въ значительномъ количествѣ, если бы окисленіе направлялось преимущественно вообще на третичные углероды. Слѣдуетъ замѣтить также, что никто не наблюдалъ при окисленіи ментона образованія ацетона.

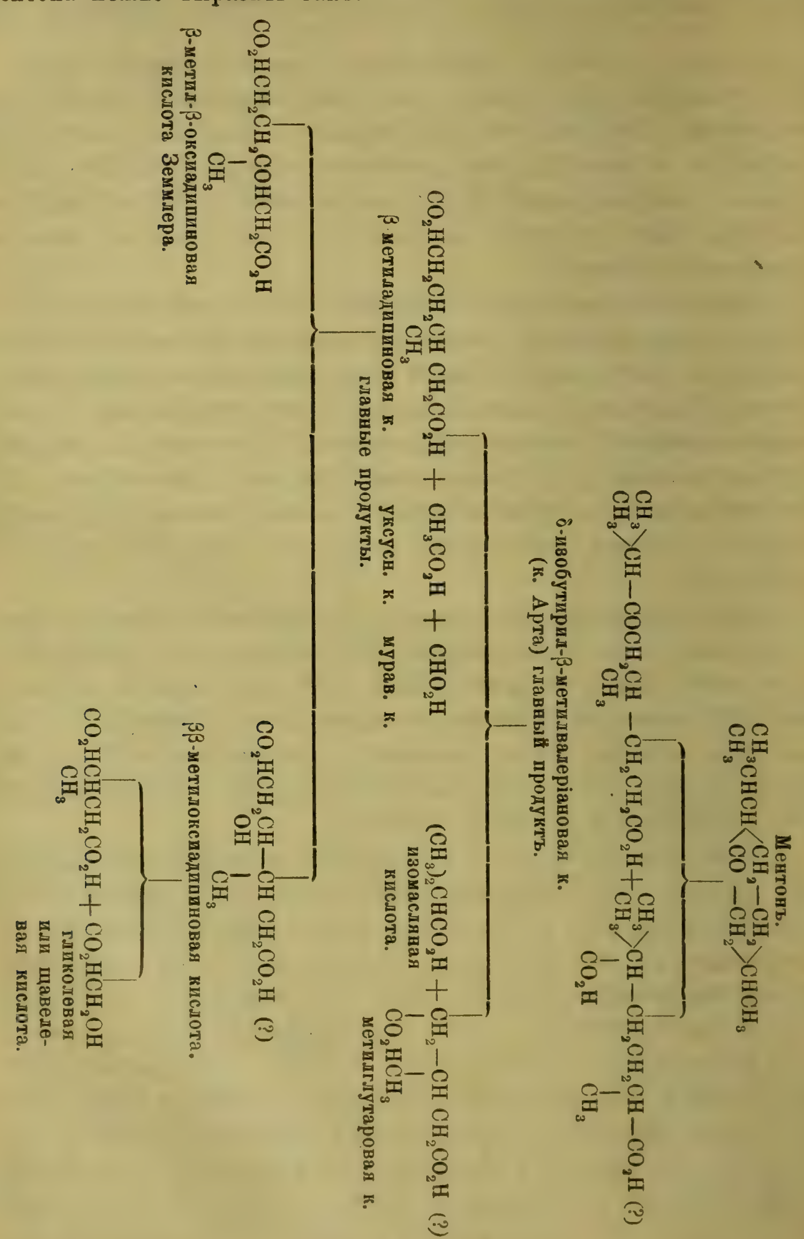
Сводя всѣ существующія наблюденія, мы имѣемъ основаніе сказать, что при окисленіи ментона образуются въ зависимости отъ окислителя и отъ условій реакціи слѣдующія кислоты: изобутирилметилвалеріановая, β-метиладипиновая, β-ацетопропіоновая, β-оксиметиладипиновая, γ-оксиметиладипиновая (?), пировинная, метилизопропиладипиновая (?), изомасляная, уксусная, пропіоновая. Тѣ изъ оксикислотъ, которыя способны образовать лактонъ, получаются въ этихъ формахъ при выдѣленіи кислотъ изъ продуктовъ окисленія хамелономъ.

Опытъ несомнѣнно показываетъ, что окисленіе тотчасъ же распространяется на образовавшіеся уже продукты въ то время какъ окисляемый кетонъ въ значительной долѣ еще остается нетронутымъ. Въ этомъ мы убѣдились, извлекая кислоты, когда значительная часть ментона еще не окислилась. Это зависитъ отъ того, что кетоны вообще окисляются хамелеономъ труднѣе, чѣмъ нѣкоторыя изъ образующихся изъ нихъ кислотъ.

То же слѣдуетъ сказать и о нѣкоторыхъ кислотахъ, получаемыхъ изъ ментона. Такъ β-метиладипиновая кислота, какъ сказано будетъ далѣе, остается еще въ значительней долѣ неизмѣнной, когда образовавшаяся изъ нея оксикислота большею частью уже окислилась въ ацетопропіоновую кислоту. При этомъ окислитель почти перестаетъ уже дѣйствовать, а много метиладипиновой кислоты осталось еще неокисленной. Устанавливается какое-то своеобразное равновѣсіе между реагирующими веществами, законы котораго намъ совершенно неизвѣстны. При перегонкѣ продуктовъ окисленія ментона, а также конечно и пулегона, освобожденныхъ отъ легко летучихъ кислотъ, во фракціяхъ, кипящихъ при 10—14 мм. выше 200° содержатся β-метиладипиновая и α-метил-δ-изопропиладипиновая

кислоты. Въ низшихъ фракціяхъ кромѣ ангидрида пировинной кислоты можно разсчитывать найти кетонокислоты и лактонокислоты. Вѣроятно онѣ составляютъ главную часть сиропообразныхъ продуктовъ.

Общую схему образованія различныхъ продуктовъ окисленія ментона можно выразить такъ:



Пировинная могла бы образоваться изъ метилпропиладипиновой вмѣстѣ съ изомасляной.

$$\begin{array}{c} C_3H_7 \quad\quad CH_3 \\ | \quad\quad\quad\quad | \\ CO_2HCHCH_2CH_2CHCO_2H \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CO_2HCH_2CHCO_2H \\ | \\ CH_3 \end{array} \qquad CO_2HCH\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array} + CO_2$$

Но такое предположеніе исключается тѣмъ, что пировинная кислота образуется также и изъ β-метилциклогексанона, не содержащаго изопропила. Слѣдовательно пировинная кислота образуется на счетъ иного продукта окисленія.

Изъ продуктовъ окисленія β-метилциклогексанона въ настоящее время извѣстны: α и β-метиладипиновыя кислоты, пировинная и еще другая, легче растворимая и ниже плавящаяся кислота, щавелевая, уксусная и изомасляная (?). Кромѣ того, довольно значительное количество продуктовъ перегоняется между пировиннымъ ангидридомъ и α и β кислотами.

Схема окисленія представляется здѣсь пока въ слѣдующемъ видѣ:

β-метилциклогексанонъ.

$$CH_2\begin{array}{l} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CO\ -CH_2 \diagup \end{array}CHCH_3$$

$$\begin{array}{c} CO_2H-CH_2CH_2CH_2CHCO_2H \\ | \\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO_2H-CH_2-CH_2-CHCH_2-CO_2H \end{array}$$

α-метиладипиновая кислота. β-метиладипиновая кислота.

главные продукты.

$$CO_2H-CH_2-CH\left(\begin{array}{c} NO_2 \\ \text{или} \\ OH \end{array}\right)\begin{array}{c} CH-CH_2-CO_2H \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

нитро или окси-β-метиладипиновая к.

$$\begin{array}{c} CO_2H-CH-CH_2CO_2H \\ | \\ CH_3 \end{array} \qquad C_2O_4H_2$$

пировинная кислота. щавелевая к.

Сравнивая ходъ окисленія ментона съ окисленіемъ алифатическихъ кетоновъ нельзя не замѣтить, что существеннаго вліянія циклическое строеніе не оказываетъ. Въ самомъ дѣлѣ, каждый циклическій замѣщенный кетонъ можно разсматривать какъ обыкновен-

ный кетонъ, въ которомъ карбонилъ связанъ съ одинаковыми радикалами, напр.: въ *пара* замѣщенныхъ циклогексанонахъ

$$\begin{array}{c} CO \\ / \quad \backslash \\ | \qquad | \\ \backslash \quad / \\ R \end{array}$$

и въ

$$\begin{array}{l} CH_3CH-CHCH_3 \\ \quad | \qquad | \\ \quad CH_2 \;\; CH_2 \\ \qquad \backslash \; / \\ \qquad CO \end{array}$$

или съ различными радикалами, какъ въ ментонѣ. Симметричность вліянія боковыхъ цѣпей на карбонилъ въ первыхъ двухъ случаяхъ не даетъ возможности расщепленію въ разныхъ направленіяхъ.

Строеніе ментона до извѣстной степени аналогично псевдопропилизобутилкетону

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>CH-CO-CH_2-CH<\!\!\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}.$$

Не имѣя указаній для такого типа кетоновъ, можно однако съ большимъ основаніемъ полагать, что подобно тому, какъ этилизобутилкетонъ

$$C_2H_5COCH_2CH\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}$$

даетъ преимущественно изовалеріановую кислоту и уксусную [1]), псевдопропилизобутилкетонъ дастъ, главнымъ образомъ тоже изовалеріановую кислоту и ацетонъ или уксусную и угольную кислоты, т. е. карбонилъ останется при CH_2. Но въ то же время сравнительно меньшая часть кетона окисляется въ масляную кислоту подобно тому, какъ это найдено Вагнеромъ для этилпсевдопропилкетона [2]). Та же двойственность расщепленія замѣчается повидимому и въ окисленіи ментона; карбонильная группа остается связанной съ CH_2, но частью можетъ быть образуется метилпсевдопропиладипиновая кислота, присутствіе которой можно подозрѣвать въ высококипящихъ продуктахъ.

Для монозамѣщенныхъ циклическихъ кетоновъ тоже возможно предвидѣть двойственное направленіе расщепленія по аналогіи съ обыкновенными кетонами. Въ случаяхъ, когда карбонилъ связанъ съ двумя группами CH_2—CH_2COCH_2—онъ остается связаннымъ преимущественно съ болѣе сложнымъ радикаломъ и при томъ, чѣмъ сложнѣе радикалъ, тѣмъ большее число частицъ кетона окисляется въ этомъ направленіи. Вагнеръ нашелъ, что $^2/_3$ этилпропилкетона

---

1) Ж. Р. Х. О. 16, 679. Е. Вагнеръ.

2) Ж. Р. Х. О. 16, 701.

$C_2H_5—CO—C_3H_7$ окисляется въ масляную и уксусную, а $^1/_3$ въ пропіоновую кислоту. Этилизобутилкетонъ $C_2H_5—CO—CH_2CH\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}$ на десять частицъ окисляется въ сторону болѣе сложнаго радикала и даетъ изовалеріановую кислоту и только одна частица даетъ кислоты пропіоновую и изомасляную. Но въ циклическихъ кетонахъ это вліяніе уже не всегда можетъ проявляться въ столь рѣзкой формѣ. Напримѣръ въ β-метилгексанонѣ

```
           CH2
         /    \
     CH2       — a
      |        |CO
      |        — b
      |        |CH2
     CH2      /
         \   /
         CH·CH3
```

карбонилъ не только съ обѣихъ сторонъ связанъ съ CH_2, но и вліяніе углеродныхъ радикаловъ съ той и другой стороны вслѣдствіе циклической связи почти одинаково. Можно было думать, что въ этихъ случаяхъ главное вліяніе будетъ принадлежать боковой цѣпи. Съ этой цѣлью и предпринято было окисленіе β-метилгексанона.

Окислителемъ была избрана азотная кислота. По составившемуся представленію объ этомъ энергичномъ окислителѣ, можно было предполагать, что она способна вызывать побочныя реакціи въ большей степени, чѣмъ хамелеонъ, а въ особенности хромовая кислота. Ожидалось, что главное направленіе реакціи, какъ и въ незамѣщенныхъ циклическихъ кетонахъ, останется, тѣмъ не менѣе, то же, какъ и при другихъ окислителяхъ, а между тѣмъ азотная кислота представляла большое удобство по скорости реакціи. Оказалось, однако, что азотная кислота въ этихъ случаяхъ не такой опасный дѣятель. Она, за исключеніемъ нитропродуктовъ, даетъ менѣе продуктовъ дальнѣйшаго окисленія. Метиладипиновыхъ кислотъ получилось гораздо болѣе, чѣмъ при окисленіи ментона хамелеономъ.

Результаты нашихъ изслѣдованій приводятъ къ заключенію, что вліянія на карбонилъ группъ CH_2CH_3 и $CH_2CH_2CH_2$ почти одинаковы. Распаденіе происходитъ какъ по направленію *a*, такъ и по направленію *b*. Образуется какъ β-метиладипиновая, такъ и α-метиладипиновая кислоты. Относительнаго количества обѣихъ кислотъ намъ не удалось опредѣлить по причинамъ, изложеннымъ въ экспериментальной части, но кажется, что обѣихъ кислотъ образуется едва ли не поровну.

Для рѣшенія вопроса о вліяніи боковой цѣпи въ монозамѣщен-

ныхъ кетонахъ необходимы изслѣдованія окисленія циклическихъ кетоновъ съ болѣе сложными боковыми цѣпями.

Опытная часть.

При первыхъ же приготовленіяхъ β-метиладипиновой кислоты не трудно было убѣдиться, что реакція окисленія ментона протекаетъ не такъ просто, какъ это можно заключить изъ краткаго описанія работы Манассе и Рупе. Поэтому, какъ для практическихъ цѣлей, такъ и для болѣе обстоятельнаго разъясненія процесса окисленія, мы считаемъ необходимымъ сообщить болѣе подробно то, что мы наблюдали. Какъ сказано раньше, мы однако не имѣли въ виду изслѣдованіе процесса окисленія, а потому нѣкоторые продукты оставлены нами безъ изслѣдованія.

Опытъ показалъ, что для окисленія съ цѣлью полученія двуосновныхъ кислотъ удобнѣе брать ментонъ, а не ментолъ. Съ послѣднимъ реакція идетъ гораздо медленнѣе и при томъ же хамелеонъ дѣйствуетъ на алкоголь иначе, чѣмъ хромовая кислота. Онъ не переводитъ весь алкоголь сначала въ кетонъ, а дѣйствуетъ въ то же время на ядро частицы. При одномъ изъ окисленій ментола было замѣчено, что при израсходованіи всего взятаго по разсчету окислителя, небольшая часть ментола осталась неокисленной, образовавшійся же изъ него ментонъ весь вступилъ въ реакцію.

Чтобы первоначальные продукты окисленія по возможности охранить отъ дальнѣйшаго дѣйствія на нихъ окислителя, ментонъ брался по 20 гр. Къ нему прибавлялся 4% растворъ хамелеона въ такомъ количествѣ, какое позволялъ размѣръ нашего вращающагося смѣсительнаго аппарата [1]). Послѣ обезцвѣчиванія прибавлялся кристаллическій марганцевый калій въ такомъ количествѣ, чтобъ растворъ оставался четырехпроцентнымъ и т. д. До совершеннаго исчезновенія запаха ментона требуется въ среднемъ 110—111 гр. хамелеона, если окисленіе ведется при обыкновенной температурѣ. Сначала обезцвѣчиваніе идетъ гораздо быстрѣе, затѣмъ все медленнѣе и медленнѣе. Хамелеона требуется 86 гр. Такъ, при одномъ пробномъ опытѣ съ 30 гр. ментона, 80 гр. хамелеона обезцвѣтились въ теченіе двухъ дней, въ слѣдующій день 20 гр., затѣмъ окислитель прибавлялся два раза по 10, потомъ 5 и 3, всего 128 гр.; время реакціи 5 дней.

По окончаніи реакціи перекись марганца отфильтровывалась, взбалтывалась съ значительнымъ количествомъ кипящей воды и окончательно отсасывалась. Фильтраты подкислялись сѣрной кисло-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 27, 293.

той, взятой на 10% больше по разсчету на весь калій хамелеона для того, чтобы часть его перешла въ кислую соль и водная жидкость упаривалась до небольшого объема.

Послѣ отсасыванія отъ выдѣлившейся калійной соли она извлекалась разъ десять равнымъ объемомъ эфира. Послѣ отгонки эфира остатокъ выпаривался на водяной банѣ до тѣхъ поръ, когда при охлажденіи онъ застывалъ въ кристаллическую массу. При этомъ улетали почти сполна всѣ летучія кислоты.

При перегонкѣ продуктовъ окисленія при 12—13 мм. давленія перегонка начиналась около 130°. Собиралось четыре фракціи: 1) до 150°; 2) 150°—198°, причемъ перегонъ начиналъ затвердѣвать въ пріемникахъ; 3) 198°—215° и 4) 215°—230°. Болѣе всего перегонялось при 198°—215° и самый меньшій перегонъ былъ послѣдній.

Для очищенія кислоты Земмлеръ, а также Манассе и Рупе осаждали ея хлороформовый и бензольный растворъ петролейнымъ эфиромъ. Мы брали фракцію 198°—215° и замѣтили, что такимъ образомъ кислота получается нѣсколько чище только послѣ первой кристаллизаціи, при послѣдующей же точка плавленія ея остается прежняя, ниже дѣйствительной. Слѣдуетъ осаждать петролейнымъ эфиромъ теплый бензольный растворъ кислоты и, не давая остывать, тотчасъ фильтровать съ насосомъ. Еще лучше кристаллизовать кислоту изъ горячаго раствора смѣси $^2/_3$ бензола и $^1/_3$ петролейнаго эфира. Кислота получается въ очень мелкихъ иголкахъ, удерживающихъ углеводородъ и для опредѣленія точки плавленія слѣдуетъ оставлять отсосанные и отжатые кристаллы нѣсколько часовъ на воздухѣ или очень небольшое количество ихъ нагрѣвать въ расплавленномъ состояніи часа два на водяной банѣ. Для полученія кислоты въ чистомъ видѣ еще лучше и скорѣе ведетъ къ цѣли ея этильный эфиръ, который не трудно получить съ постоянной точкой кипѣнія.

Кислота очень легко растворима въ водѣ, алкоголѣ, хлороформѣ, ацетонѣ, уксусномъ и простомъ эфирѣ. Въ бензолѣ, толуолѣ и ксилолѣ растворяется при обыкновенной температурѣ мало и гораздо болѣе при нагрѣваніи. Горячіе растворы застываютъ при охлажденіи въ студень. Въ холодномъ бензинѣ и петролейномъ эфирѣ растворима мало, а изъ горячихъ растворовъ выдѣляется въ микроскопическихъ иголкахъ. Въ водѣ растворима чрезвычайно легко и горячіе растворы застываютъ въ густую кристаллическую массу. Послѣ отсасыванія, отжатія на бумагѣ и сушки надъ сѣрной кислотой въ пустотѣ, кислота плавилась 78° — 83°; послѣ двухчасовой сушки при 100° т. пл. повысилась до 85°—89°. Повидимому, она является

въ двухъ стереоизомерныхъ формахъ и одинъ стереоизомеръ, легче плавящійся, при нагрѣваніи переходитъ въ другой съ точкой плав. 90°. Высшую т. пл. 90,5° — 91° мы наблюдали для кислоты перекристаллизованной и лежавшей нѣсколько дней на воздухѣ. Кислота, нагрѣтая послѣ кристаллизаціи въ количествѣ нѣсколькихъ миллиграммовъ въ расплавленномъ состояніи при 100° въ теченіе получаса плавилась при 90°—90,5°. Она оставалась той же послѣ часового нагрѣванія при 100°. Вообще мы при многочисленныхъ опредѣленіяхъ т. пл. никогда не замѣчали пониженія т. пл., какъ послѣ сушки при 100°, такъ и при повторномъ плавленіи, какъ это наблюдалъ Е. Вагнеръ.

При осажденіи кислоты изъ теплаго бензола петролейнымъ эфиромъ и сушкѣ при 74°—80° т. пл. была 87°—89°. Но это вѣроятно зависѣло отъ неудовлетворительности метода очистки. Мы принимали за точку плавленія ту, которая не измѣнялась послѣ двухъ-трехъ новыхъ кристаллизацій, и всегда дѣлаемъ ее тотчасъ повторно.

При 8 мм. кислота кипитъ при 205° безъ разложенія, при погруженіи въ пары половины ртутнаго столба укороченнаго термометра Аншюца отъ 80°; при 30 мм. при 230° и при 40 мм. при 237° съ небольшимъ разложеніемъ. При перегонкѣ перегрѣтымъ паромъ по способу Ауверса изъ раствора съ 50% SO_4H_2 она не даетъ ангидрида.

Точки плавленія, указываемыя другими химиками, очень различны, а именно: 86,5°—87° (Артъ), 84,5° (Земмлеръ, т. к. при 14,5 мм. 210°—212°, растворъ 5 гр. кислоты въ 20 гр. спирта при столбѣ въ 1 дм. далъ $\alpha = +2°$), 86° (Мерлендеръ), 88,5°-89° (Манассе и Рупе). Тиманъ и Шмидтъ [1]) получали кислоту изъ пулегона, а также исходя изъ *d*-цитронеллоля, которому они даютъ формулу $\underset{CH_3}{CH_3C} = CH\,CH_2\,CH_2\,\underset{CH_3}{CH}\,CH_2\,CH_2\,HO$, постепеннымъ окисленіемъ хамелеономъ сначала при охлажденіи до 0° въ CH_3COH — — $CHOHCH_2\,CH_2\,\underset{CH_3}{CH}CH_2\,CHO$, затѣмъ хромовокаліевой солью въ кислоту $CH_3COHCHOHCH_2CH_2\underset{CH_3}{CH}CH_2CO_2H$ и наконецъ снова хамелеономъ до прекращенія обезцвѣчиванія при слабомъ нагрѣваніи.

Изъ пулегона кислота пл. 84,5° и кипѣла при 210°—212° при 14,5 мм. и кристаллизовалась въ иглахъ при осажденіи изъ бензола лигроиномъ. Кислота изъ *d*-цитронеллоля послѣ кристаллизаціи тѣмъ же путемъ пл. 84°—85° и вращала вправо на 2° въ 33% водномъ растворѣ (l=10 сант.). Обѣ кислоты они считаютъ

---

[1]) Berl. Ber. **29**. 908 (*1896*).

совершенно чистыми и тождественными съ кислотой Земмлера. Но раньше того Земмлеръ, [1]) окисляя хамелеономъ диоксицитронелловую кислоту, получилъ сиропообразную кислоту состава метиладипиновой кислоты. Окисляя лѣвый цитронеллолъ (розенолъ $C_{10}H_{20}O$ Марковникова и Реформатскаго) также, какъ *d*-цитронеллолъ, Тиманнъ и Шмидтъ получили метиладипиновую кислоту съ т. пл. 84,5° во всѣхъ отношеніяхъ тождественную съ предыдущей, но вращающую при той же концентраціи на 2° влѣво. Смѣшивая въ равныхъ количествахъ правую и лѣвую кислоты они получили недѣйствующую кислоту т. пл. 93°—94°. Она нѣсколько труднѣе растворима обѣихъ вращающихъ. Изъ этихъ наблюденій, а также изъ существованія двухъ структурно тождественныхъ пулегоновъ—обыкновеннаго и изопулегона, полученнаго замыканіемъ *d*-цитронеллоля въ изопулеголъ и послѣдующимъ окисленіемъ, Тиманнъ и Шмидтъ заключаютъ о существованіи стереоизомерныхъ β-метиладипиновыхъ кислотъ. Температура пл. 84,5°, которую они съ замѣчательнымъ постоянствомъ наблюдали всегда для β-кислотъ, едва-ли однако принадлежала вполнѣ чистому веществу. Мы неоднократно имѣли кислоту съ т. пл. 84°—85°, если очищали ее осажденіемъ холоднаго бензольнаго раствора петролейнымъ эфиромъ. Она не измѣнялась послѣ двухъ новыхъ перекристаллизовокъ тѣмъ же путемъ. Но при осажденіи горячаго бензольнаго раствора эфиромъ и немедленнымъ отсасываніемъ теплаго маточнаго раствора т. пл. препарата тотчасъ же повышалась до 87°—88° или 89°. Эти химики не даютъ анализовъ и вообще все описаніе работы не даетъ возможности судить о чистотѣ продуктовъ. Валлахъ окисленіемъ β-метилциклогексанона марганцевымъ каліемъ въ щелочномъ растворѣ получилъ кислоту метиладипиновую съ т. пл. 69° и принялъ ее за изомерную съ кислотой изъ ментона и пулегона [2]). Впослѣдствіи онъ отказался отъ этого мнѣнія и принималъ свою кислоту за β-метиладипиновую [3]). Далѣе мы увидимъ, что Валлахъ имѣлъ очевидно смѣсь α и β-кислотъ. Е. Вагнеръ, окисляя ментенъ 1% хамелеономъ при 0°, получилъ кислоту съ т. пл. 93°—94,5°; при повторномъ пл. 84,5°. Черезъ нѣкоторое время т. пл. была снова 93°—94,5°. [4]) Это интересное наблюденіе, указывающее на диморфность β-кислоты, весьма интересно. Къ сожалѣнію не опредѣлено

---

[1]) Ib. 262. 256. (*1893*).

[2]) Lieb. Ann. **289**. 945 (*1896*).

[3]) Berl. Ber. **32**. 333.

[4]) Berl. Ber. **27**. 1642.

вращеніе этого препарата. Нѣтъ также указаній, какъ была получена кислота въ чистомъ видѣ. Байеръ и Элеръ [1]) получили β-кислоту съ т. пл. 89° окисленіемъ 2,6 диметилоктан3олевой кислоты

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CHOHCH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CO_2H$$

Правая кислота съ т. пл. 84° и 91° получена недавна Н. Сперанскимъ [2]) по Земмлеру изъ пулегона; ея $(\alpha)_D = +8° 38'$ для кислоты т. пл. 91° и $+9° 48'$ для плавящейся при 84°.—Барбье и Буво [3]), подобно Тиманну и Шмидту, изъ *l*-цитронеллола получили кислоту т. пл. 95°; темп. кип. при обыкновенномъ давленіи 300° безъ разложенія (?), при 10 мм. 205°. Дианилидъ пл. 199°—200°; 2,5 гр. въ 50 к.с. спирта, $l=2$ децим. дали α—19°, $(\alpha)_D = -3°10$. β-кислота получена нами также при окисленіи азотной кислотой метилциклогексена 2.3 CH — CH_2 — CH — CH_3, о чемъ подроб-

$$\begin{array}{ccccc} CH & - & CH_2 & - & CH - CH_3 \\ | & & & & | \\ CH & = & CH & - & CH_2 \end{array}$$

ности мы сообщимъ впослѣдствіи, при описаніи различныхъ гептаметиленовъ. Здѣсь упомянемъ только, что она перегонялась при 30 мм. при 230° и дала два анилида. Одинъ, образовавшійся въ главномъ количествѣ, кристаллизовался изъ спирта, также какъ обыкновенный дианилидъ β-кислоты, въ довольно толстыхъ иглахъ, но температура плавленія ихъ была 203°—204,5°. Анализъ его далъ C—73,45%, N—9,35%. Теорія: C—73,49%, N—9,05%. Онъ нѣсколько труднѣе растворимъ въ спиртѣ сравнительно съ обыкновеннымъ дианилидомъ. Этотъ послѣдній выдѣленъ также изъ продуктовъ реакціи и имѣлъ ему свойственную т. пл. 197°—198°. Что мы имѣли здѣсь смѣсь двухъ стереоизомерныхъ анилидовъ доказывается анализомъ смѣси промежуточныхъ фракцій съ т. пл. 188°—201° и 200°—201°. Найдено C—73,39%, H—7,52%.

Окисляя тотъ же гептафнатиленъ 4%-мъ хамелеономъ при обыкновенной температурѣ, мы получили кислоту, которая, послѣ освобожденія отъ жидкихъ продуктовъ на фарфоровой пластинкѣ, кристаллизовалась изъ воды въ неясныхъ мелкихъ кристаллахъ, отчасти въ игольчатыхъ пучкахъ. Она плавилась 84,5°—85,5°. Она менѣе растворима, чѣмъ обыкновенная β-кислота, и отличается отъ нея отсутствіемъ вращенія. Отжатая и высушенная она плав. 83°—84,5°.

---

[1]) Ib. 29. 30.

[2]) Ж. Р. Х. О. **34**. 10 (*1902*).

[3]) C. R. **19**. 354. **122**. 673.

Для лучшаго обзора сопоставляемъ эти данныя въ таблицѣ.

Правая β-кислота.	Т. пл.	Т. к.	Вращеніе для 1 дцм.	Т. пл. дианилидовъ.	Авторы.
Изъ ментола хамелеономъ. . . .	86,5°—87°				Артъ.
Въ кисломъ раств. Пулегона хамелеономъ.	84,5°	210°—212° 14,5 мм.	5 гр. въ 20 к. с. спирта $\alpha=+2°$		Земмлеръ.
Ментона хамелеон.	86°				Мерлендеръ.
Диметилоксиэнантовой кислоты . .	89°				Байеръ и Элеръ.
Пулегона и изопулегола	84,5°	210°—212° 14,5 мм.	33% раствора $\alpha=+2°$		Тиманъ и Шмидтъ.
d цитронеллола. . Диоксицитронел. к.	84°—85° Сиропъ				Земмлеръ.
Ментона хамелеон.	85°—86°	210°—213° 15 мм.	2,463% водн. $(\alpha)_D=+8,42°$		Манассе и Рупе.
Ментена хамелеон.	93,°—94,5° и 84,5°				Е. Вагнеръ.
Пулегона хамелеон.	91° 84°		$(\alpha)_D=+8°38$ $(\alpha)_D=+9°48$		Н. Сперанскій.
Ментона 4% и 10% хамелеономъ и β-метилциклогексанона азотной кислотой . . .	86° 88°—89° 90,5°—91°	205° при 8 230°—30 мм.	33% водный $\alpha=+2°10'$ 17,4 въ 100 к. с. $(\alpha)_D=+8°37'$	198°—199°	Марковниковъ.
Метилциклогексена азотной кислот.		230°—30 мм.	33% водный $\alpha=+2°10$	203°—204° 197°—198°	
Тоже хамелеономъ.			не вращаетъ	84,5°—85,5°	

Правая β-кислота.	Т. пл.	Т. к.	Вращеніе для 1 дцм.	Т. пл. дианилидовъ.	Авторы.
Лѣвая кислота *l* цитронеллола хамелеономъ. . .	84,5°		33°/$_0$ водный $\alpha = -2°$		Тиманнъ Шмидтъ.
Тоже	95°		$(\alpha)_D = -3°10'$	199° - 200°	Барбье и Буво.
Рацемическая.					
Смѣшеніемъ правой и лѣвой. . . .	93°—94°				Тиманнъ Шмидтъ.

Съ цѣлью найдти какую нибудь соль, удобную для очистки кислотъ и вообще характеристики кислоты, были проготовлены слѣдующія соли.

Калiевая. Чрезвычайно легко растворима и неспособна кристаллизоваться, даетъ густой сиропъ, трудно высыхающій при 100° и снова расплавляющійся на воздухѣ.

Натріевая соль нѣсколько труднѣе растворима. Высушенная при 100° на воздухѣ не расплывается.

Аммоніевая. Кристаллическая масса неудобная для перекристализовки, вслѣдствіе ея легкой растворимости.

Баріевая соль приготовлена кипяченіемъ воднаго раствора съ углекислымъ баріемъ. Легко растворима, кристаллизуется въ бородавкахъ.

Кальціевая соль. Получена продолжительнымъ кипяченіемъ съ углекислой известью; для окончательной нейтрализаціи требуется прибавленіе известковой воды. Изъ горячихъ растворовъ кристаллизуется длинными, тонкими иглами. При свободномъ испареніи въ растворѣ скоро развивается плесень и соль разрушается. Прибавленіе салициловой кислоты не предохраняетъ отъ развитія грибковъ.

Цинковая соль. Углекислый цинкъ растворяется въ слабомъ водномъ растворѣ кислоты, образуя кристаллическія хлопья, трудно растворимые при обыкновенной температурѣ и еще менѣе при нагрѣваніи. Выдѣлившаяся при нагрѣваніи соль не растворяется обратно при охлажденіи раствора. Насыщая кислоту при кипяченіи, получаютъ сначала болѣе растворимую кислую соль, переходящую при дальнѣйшемъ прибавленіи углекислаго цинка въ кристаллическіе хлопья средней соли. При свободномъ испареніи растворовъ

получается бѣлый порошокъ, состоящій изъ микроскопическихъ осколковъ пластинокъ.

Свинцовая соль получается насыщеніемъ слабыхъ растворовъ углекислымъ свинцомъ при умѣренномъ нагрѣваніи. Трудно растворима въ водѣ; при свободномъ испареніи даетъ мелкія иголки, собранныя въ пучки и звѣзды.

Послѣ кальціевой эта соль вторая и послѣдняя хорошо кристаллизующаяся. Для очищенія съ помощью ея кислоты въ большихъ количествахъ она мало удобна по своей трудной растворимости.

Мѣдная соль получается при смѣшеніи раствора аммоніевой соли съ мѣднымъ купоросомъ прямо въ видѣ зелено-голубаго осадка, не переходящаго при кипяченіи въ кристаллическій. Въ холодной и горячей водѣ растворяется очень трудно, но въ холодной больше и выдѣляется при кипяченіи въ порошкѣ, снова растворяющемся при охлажденіи раствора. Соль не теряетъ свою кристаллизаціонную воду при 100°. 0,1726 гр. дали 0,0572 окиси мѣди, что отвѣчаетъ Cu—25,48%. Требуется для одноводной соли 26,48%. Безводная соль должна содержать Cu—28,64%.

Этильные эфиры приготовлялись по способу Марковникова и Эгиза [1]) кипяченіемъ кислоты съ алкоголемъ и сѣрной кислотой. Кислота бралась перегнанная, но не очищенная кристаллизаціей. Сравнительные опыты показали, что наилучшій выходъ сырого продукта получается, когда для этерификаціи берется на 1 частицу кислоты 6 частицъ безводнаго спирта и $^2/_5$ частицы купороснаго масла, т. е. на 1 ч. кислоты 1,8 ч. алкоголя и $^1/_4$ ч. сѣрной кислоты. Смѣсь слегка кипятится 18 часовъ (болѣе продолжительное нагрѣваніе не увеличиваетъ выхода) и послѣ отгонки спирта на водяной банѣ промывается водой для удаленія кислотъ, а затѣмъ слабымъ растворомъ соды для извлеченія кислаго эфира. При послѣдующей промывкѣ получается трудно отстаивающаяся эмульсія; для раздѣленія прибавлялся обыкновенный эфиръ. Для примѣра приводимъ одну изъ многихъ этиризацій. Этиризовано 130 гр. кислоты. Остатокъ вѣсилъ 175 гр. и послѣ двухъ фракціонировокъ далъ 73% совершенно чистаго продукта. При первой перегонкѣ 175 гр. съ дефлегматоромъ получено: 1) до 120°—11 гр. 2) 120°—240°—1,5 гр. 3) 240°—245°—7,2 гр. 4) 245°—254°—21 гр. 5) 254°—256°—86,5 гр. 6) 256°—258°—7,5 гр. 7) 258°—260°—0,5 гр.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 6. 51.

Показанія термометра безъ поправокъ.

Эфиръ $C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$ есть пріятнаго запаха жидкость, легче воды. Онъ кипитъ при 746 мм. при 257° безъ разложенія. Его уд. в. $d^{0°}_{0°} = 1,0128$; $d^{20°}_{0°} = 0,9950$.

(Вѣсъ вещества при 0°—8,0864; при 20°—8,0676; вѣсъ воды при 0°—8,0588).

Для сравненія способовъ тотъ же эфиръ полученъ насыщеніемъ смѣси 1 частицы кислоты съ 5 частицами алкоголя хлористымъ водородомъ. Получено чистаго эфира 57,5% противъ теоріи.

Полученіе вышекипящаго эфира и здѣсь, какъ при перегонкѣ сырой кислоты полученіе вышекипящихъ кислотъ, указываетъ на присутствіе небольшого количества высшаго гомолога метиладипиновой кислоты.

Кислый эфиръ $C_7H_{11}O_4C_2H_5$. Щелочныя воды отъ промывки продуктовъ этиризаціи кислоты метиладипиновой даютъ при подкисленіи масло. Послѣ промывки водой и сушки плавленной глауберовой солью оно послѣ трехъ фракціонировокъ при 11 мм. дало жидкость тяжелѣе воды и кипѣвшую при 164°—166°. Сожженіе показало, что это былъ почти вполнѣ чистый кислый эфиръ.

0,1262 гр. дали CO_2—0,2628, H_2O—0,1038 C—56,97% H—9,11%

Требуется: C—57,51% H—8,61%

Уд. вѣсъ $d^{0°}_{0°} = 1,0830$; $d^{20°}_{0°} = 1,0673$.

Вѣсъ вещества при 0°=2,7881 при 20°=2,7476, вода при 0°=2,5743.

Анилиды кислоты получаются при легкомъ кипяченіи ея съ чистымъ анилиномъ, по возможности въ отсутствіи воздуха для предохраненія анилина отъ окисленія. Съ избыткомъ анилина послѣ пяти часоваго нагрѣванія получается почти одинъ дианилидъ, при недостаточномъ нагрѣваніи или съ меньшимъ количествомъ анилина образуется преимущественно моноанилидъ. Послѣ отгонки паромъ избытка анилина и промывки слабой соляной кислотой, образовавшійся моноанилидъ удаляется содовымъ растворомъ.

Дианилидъ $C_7H_{10}O_22(NHC_6H_5)$ нерастворимъ въ водѣ, но довольно легко въ кипящемъ алкоголѣ, изъ котораго кристаллизуется въ бѣлыхъ, короткихъ призмахъ. Осажденный изъ спирта водой, получается въ видѣ тонкихъ волосковъ. Онъ плавится въ большинствѣ случаевъ при 197°—198° безъ поправки, но иногда получается съ т. пл. 201°—203. Анилидъ пл. 197°—198°, растворяется въ 99° спиртѣ при 20° въ 70,11 частяхъ. Анилидъ пл.

203°—204°, растворимъ трудно и можетъ быть отдѣленъ кристаллизаціей изъ горячаго спирта, или осажденіемъ изъ холодныхъ растворовъ съ небольшимъ количествомъ воды. Обѣ формы нерастворимы въ кислотахъ и щелочахъ и для омыленія требуютъ нагрѣванія до 160° съ избыткомъ алкогольнаго ѣдкаго кали, въ теченіе восьми часовъ.

Моноанилидъ $C_7H_{11}O_2NHC_6H_5$ получается изъ содоваго раствора, которымъ промывается продуктъ реакціи послѣ удаленія избыточнаго анилина. Соляная кислота выдѣляетъ изъ щелочнаго раствора бѣлое кристалличестое вещество. Оно очень легко растворимо при обыкновенной температурѣ въ метильномъ и обыкновенномъ спиртѣ и въ горячихъ бензолѣ и толуолѣ, изъ которыхъ выдѣляется въ тонкихъ шелковистыхъ иглахъ. Перекристаллизованныя изъ горячей смѣси $^2/_3$ бензола и $^1/_3$ петролейнаго эфира, тонкія иглы моноанилида плавились при 100°—103°.

Для разъясненія природы продукта съ т. пл. 67°—68°, оказавшагося потомъ ангидридомъ пировинной кислоты, предпринято было изслѣдованіе продуктовъ окисленія β-метиладипиновой кислоты съ цѣлью получить лактонъ т. пл. 60°—65°, указанный Земмлеромъ. Онъ не даетъ никакихъ подробностей объ условіяхъ окисленія, упоминая только, что оно велось въ щелочномъ растворѣ.

5 гр. кислоты съ т. пл. 88°—89° въ 5% водномъ растворѣ насыщены двойнымъ противъ теоретическаго количествомъ ѣдкаго кали. Хамелеонъ въ 4% растворѣ прибавлялся небольшими порціями по мѣрѣ обезцвѣчиванія и все количество, потребовавшееся для прекращенія обезцвѣчиванія, равнялось 275 гр., т. е. лишь немногимъ болѣе противъ теоретическаго для полученія оксикислоты $CO_2HCH_2COH(CH_3)CH_2CH_2CO_2H$.

Такъ какъ при обыкновенной температурѣ обезцвѣчиваніе идетъ очень медленно, то смѣсь немного подогрѣвалась на водяной банѣ. Первыя порціи хамелеона обезцвѣчивались черезъ часъ, а затѣмъ реакція замедляется и для обезцвѣчиванія послѣдней части потребовалось 3 часа.

Сырой продуктъ, полученный послѣ отгонки эфирной вытяжки, при охлажденіи до обыкновенной температуры далъ кристаллы и маслообразный продуктъ съ запахомъ, напоминавшемъ лактоны. Отсосанныхъ и отжатыхъ кристалловъ получено 4 гр., масла — 4,8 гр. Послѣ одного растворенія въ горячемъ бензолѣ и осажденія петролейнымъ эфиромъ кристаллическое вещество плавилось при 83° — 86°. Это была очевидно не окислившаяся, не вполнѣ чистая

β-метиладипиновая кислота, съ которой препаратъ имѣлъ большое сходство.

Послѣ прибавленія очень небольшаго количества воды, масло черезъ нѣсколько дней снова выдѣлило кристаллы, которые послѣ отжатія и промывки холоднымъ бензоломъ плавились при 75° — 82°. Маслообразный продуктъ легко растворялся въ бензолѣ и для отдѣленія его отъ кристаллическихъ продуктовъ смѣсь взбалтывалась съ водой и бензоломъ. Водный растворъ послѣ выпариванія далъ кристаллы съ т. пл. 59° — 67° и немного масла. Бензольный растворъ далъ только масло, незакристаллизовавшееся послѣ шести недѣль. Большая часть маслообразнаго продукта легко растворима въ водѣ, остальная же только при продолжительномъ нагрѣваніи на водяной банѣ. Водный растворъ насыщенъ щелочью и превращенъ въ серебряную соль.

Два анализа дали: C—26,89% и 27,16%; H—3,77% и 3,67%; Ag—50,26% и 49,93%. Это ближе всего отвѣчаетъ формулѣ оксивалеріановаго серебра, которая содержитъ: C—26,62%; H—3,56%; Ag — 48,00%. Свойства вещества и анализы говорятъ за то, что нами былъ полученъ γ-валеролактонъ. Но такъ какъ этотъ послѣдній по Фиттигу легко растворимъ въ водѣ, то въ нашемъ продуктѣ была слѣдовательно примѣсь, нѣсколько вліявшая на результаты анализовъ. Образованіе оксивалеріановой кислоты, при окисленіи β-метиладипиновой кислоты, можно себѣ представить такъ:

$$CO_2HCH_2|CH(CH_3)CH_2CH_2CO_2H = CH_3CHOHCH_2CH_2CO_2H - C_2H_2O_4$$

щавелевая или гликоловая кислота. Оксивалеріановая кислота при разложеніи ея соли перешла въ лактонъ $CH_3CHCH_2CH_2CO$.

$$\underbrace{CH_3CH\,CH_2CH_2CO}_{O}$$

Въ кристаллическихъ продуктахъ можетъ быть находился въ небольшомъ количествѣ лактонъ Земмлера, но во всякомъ случаѣ главные продукты окисленія при условіяхъ вышеуказанныхъ получаются не тѣ, которые получалъ Земмлеръ.

Окисленіе повторено съ 20 гр. кислоты съ тѣми-же результатами. При перегонкѣ при 12 — 14 мм. большая часть продукта перегонялась между 160°—175°. Въ остаткѣ немного β-метиладипиновой кислоты. Перегонъ тяжелѣе воды и не смѣшивается съ ней во всѣхъ пропорціяхъ, а растворяется только отчасти.

Весьма вѣроятно, что сиропообразная фракція сырого продукта окисленнаго ментона, кипящая выше 140° при 8 мм. и 180° при 30 мм. состоитъ преимущественно изъ тѣхъ же лактоновъ.

Вращающая пировинная кислота. Первоначально вовсе не имѣлось въ виду изслѣдованіе низшихъ фракцій, получающихся при перегонкѣ сырой кислоты, но случайное обстоятельство заставило обратить на нихъ вниманіе. Обыкновенно перегоны эти представляютъ сиропообразныя жидкости, не кристаллизующіяся иногда очень долгое время, даже при 0°, иногда же часть ихъ даетъ кристаллы черезъ нѣсколько дней. Фракція, кипѣвшая при 150°—155 °при 13 мм., оставалась жидкой болѣе одного года, но она быстро застыла въ кристаллическую массу послѣ введенія въ нее нѣсколькихъ кристалловъ, образовавшихся черезъ мѣсяцъ въ другомъ подобномъ же перегонѣ. Кристаллы были отсосаны, промыты холодной водой и перекристаллизованы изъ теплаго спирта. Они плавились при 67°—68°.

Мы думали, что это γ-валеролактоноуксусная кислота Земмлера т. пл. 62°—65°. Однако анализы показали совсѣмъ другой составъ и притомъ же наше вещество довольно легко растворялось въ теплой водѣ и давало кислую реакцію.

При сожженіи въ струѣ кислорода получились слѣдующіе результаты:

1) 0,1662 гр. дали	CO_2—0,3197;	H_2O—0,0761	C—52,54%	H—5,12%
2) 0,1523 »	CO_2—0,2926;	H_2O—0,0707	C—52,46%	H—5,16%
3) 0,3332 »	CO_2—0,6419;	H_2O—0,1567	C—52,52%	H—5,23%

Это отвѣчаетъ очень хорошо формулѣ $C_5H_6O_3$, которая содержитъ C—52,63% и H—5,26%.

Горячій спиртовой растворъ далъ уже не прежніе листоватые кристаллы, а бородавки, плавившіяся при 106°—108°. Чтобы убѣдиться, что это не лактонъ какой нибудь односновной оксикислоты, 11 гр. вещества нагрѣвались 10 час. при 120°—130° съ дымящей іодистоводородной кислотой и краснымъ фосфоромъ. Жидкость нейтрализована щелочью и перегонялась съ винной кислотой водянымъ паромъ. Полученъ перегонъ совершенно нейтральный.

Изъ воднаго раствора кристалловъ получилась кислота въ видѣ тонкихъ призмъ съ т. пл. 112°—113,5°. Послѣ нагрѣваніи вещества съ титрованнымъ натромъ и обратномъ титрованіи получились числа, указывавшія на то, что кислота, отвѣчающая этому ангидриду, двуосновна и имѣетъ молекулярный вѣсъ 132,8, т. е. кислота имѣетъ составъ $C_5H_8O_4$ съ молекулярнымъ вѣсомъ 132. Кріоскопическія опредѣленія дали для бензола слѣдующія величины I. Бензола 16,6 гр., вещества 0,0770, депрессія 0,21°. II. 0,1112, депрессія 0,30°, III. 0,1908—0,50°. Отсюда $M = 110, 111, 114$. $C_3H_6O_3 = 114$.

Все говорило за то, что мы имѣли ангидридъ пировинной кислоты. Это подтверждали также два анализа серебряной соли кислоты, давшіе: C—17,27% и 17,39% и H—1,89% и 1,83% Ag—62,10%. Пировинное серебро содержитъ C—17,34% H—1,73% Ag—62,42%.

Однако пировинный ангидридъ описывается всюду какъ густая жидкость, кипящая при 245° (Артъ) и я самъ при моей работѣ съ пировинными кислотами приготовлялъ ангидридъ, остававшійся въ коллекціи препаратовъ жидкимъ въ теченіе двадцати лѣтъ. Это обстоятельство и вызывало сомнѣнія и тѣ разнообразные опыты, предпринятые для рѣшенія загадки, которые мы здѣсь сообщили какъ поучительный примѣръ случая, когда химику приходится тратить много труда для рѣшенія очень простого вопроса.

Явилось предположеніе, что нашъ ангидридъ представляетъ стереоизомерную форму и мы думали найти разъясненіе въ томъ, что какъ ангидридъ, такъ и полученная изъ него кислота дѣйстительно оказалась вращающей. Но когда мы взяли нашъ старый препаратъ, то къ удивленію нашли его уже закристаллизовавшимся, хотя приготовленная изъ него кислота не вращала. Приготовленный ангидридъ изъ другой вновь полученной пировинной кислоты, не вращающей, быстро закристаллизовался отъ внесенія въ него кристалла, безразлично вращающаго или невращающаго.

При этомъ оказалось, что прибавленіе вращающаго ангидрида не вызывало образованія вращающаго вещества. Фракція перегона 130°—150° современемъ тоже даетъ кристаллы, представляющіе смѣсь пировинной кислоты съ другой кислотой, еще не изслѣдованной. Къ сожалѣнію, большая часть низшихъ погоновъ выбрасывалась, такъ какъ имѣлось въ виду полученіе лишь метиладипиновой кислоты. Послѣднія наблюденія показываютъ, что повидимому иногда вмѣсто дѣятельнаго получается ангидридъ рацемическій.

Образованіе вообще пировинной кислоты совершенно понятно, если припомнимъ, что при окисленіи ментона получается метилизобутирилвалеріановая кислота $\frac{CH_3}{CH_3}CHCO \mid CH_2CH_2\frac{CH}{CH_3}CH_2CO_2H$; распадаясь въ мѣстѣ, указанномъ чертой, она даетъ изомасляную и пировинную кислоты.

Дѣятельная пировинная кислота очень сходна съ обыкновенной пировинной кислотой. Она легко растворима въ водѣ и кристаллизуется въ четырехсторонниxъ призмахъ, собранныхъ въ пучки; т. пл. ея 112,5°—113,5°. Туже температуру плавленія имѣла

обыкновенная кислота (112°—113°). Опредѣленіе вращенія показало, что растворъ 6,5°/$_0$ кислоты въ водѣ далъ $\alpha + 47'$ при длинѣ столба въ 20 сант. Она можетъ быть получена прямо изъ отжатаго отъ маслообразныхъ примѣсей ангидрида кипяченіемъ его съ водой и небольшого количества животнаго угля.

Вращающія кислоты были получены Ладенбургомъ изъ обыкновенной пировинной кислоты фракціонированной кристаллизаціей ея кислой соли стрихнина [1]). Взятая въ работу кислота плавилась при 114° — 115°. Выдѣленная изъ болѣе трудно растворимой соли стрихнина правая кислота пл. 115°. Для водныхъ расторовъ концентраціи 18,66°/$_0$ $\alpha = + 1{,}95°$; 19,58°/$_0$ $\alpha = + 2°$; 29,27°/$_0$ $\alpha = + 3{,}112°$ $(\alpha)_D = 10{,}01°$; 9,77°; 9,90°. Изъ соли легче растворимой получена была лѣвовращающая кислота.

Описанный здѣсь случай полученія вращающей кислоты прямо при химическихъ реакціяхъ представляется, кажется, единственнымъ. Да и вообще пировинная кислота, сколько намъ извѣстно, не получалась еще до сихъ поръ какъ результатъ распаденія болѣе сложной частицы. Всѣ случаи ея образованія суть реакціи синтеза. Образованіе вращающей кислоты изъ ментона, а также вѣроятно и изъ пулегона, объясняется тѣмъ, что ментонъ и пулегонъ тѣла вращающія. Присутствіе ея въ продуктахъ окисленія зависитъ отъ ея свойства противостоять самымъ сильнымъ окислителямъ. Образовавшаяся кислота уже не измѣняется окислителями. Но, какъ сказано будетъ ниже, при окисленіи дѣйствующаго β-метилгексанона образуется не дѣйствующая пировинная кислота. Вѣроятно, что изъ ментона и пулегона получается смѣсь кислотъ дѣйствующей и рацемической. Этимъ объясняется болѣе слабое вращеніе нашей кислоты сравнительно съ тѣмъ, которое наблюдалъ Ладенбургъ.

Дѣятельный ангидридъ кристаллизуется изъ теплаго спирта (96°) въ мелкихъ чешуйкахъ. Для этого слѣдуетъ растворять ангидридъ въ небольшомъ количествѣ спирта при нагрѣваніи не выше 50° и растворъ охладить, иначе много ангидрида перейдетъ въ кислый эфиръ. Ангидридъ легко растворимъ также въ уксусномъ эфирѣ, въ бензолѣ и ацетонѣ, особенно въ горячихъ. Въ петролейномъ эфирѣ растворяется мало и осаждается имъ изъ бензольныхъ растворовъ. Изъ теплаго раствора въ уксусномъ эфирѣ получается въ видѣ пластинокъ такихъ же, какъ изъ алкоголя. Въ водѣ растворо-

---

[1]) Berl. Ber. 28, 1170; ibid 29, 1254.

ряется медленно при обыкновенной температурѣ, при нагрѣваніи же сначала даетъ маслообразную жидкость. Онъ вращаетъ плоскость поляризаціи вправо сильнѣе кислоты: 0,1468 гр. вещества въ 2,3154 гр. бензола дали $+2°25'$ при длинѣ столба въ 10 сант. $(\alpha)_D = +3°48'$.

Недѣйствующій ангидридъ относительно растворимости показываетъ тѣ же свойства, какъ и предыдущій. Онъ былъ полученъ также перегонкой недѣйствующей кислоты при 12 — 14 мм. дабы убѣдиться, не образуется ли при этихъ условіяхъ дѣйствующаго ангидрида. Вся кислота перегонялась въ предѣлахъ 110°—150°. Жидкій перегонъ содержалъ нѣсколько кристалловъ. По раствореніи масла въ холодномъ бензолѣ оставшіеся кристаллы плавились при 110°—112°, т. е. это была пировинная кислота, образовавшаяся въ перегонѣ на счетъ содержавшейся въ немъ воды. По испареніи всего бензола масло застыло въ кристаллическую массу послѣ введенія нѣсколькихъ кристалловъ дѣятельнаго ангидрида. Кристаллы эти плавились при 32,5°—34,5°. Изъ горячаго раствора въ уксусномъ эфирѣ получаются такія же пластинки, какъ съ дѣятельнымъ ангидридомъ. Но точка ихъ плавленія тоже 32°—35°. Осажденный изъ теплаго бензольнаго раствора петролейнымъ эфиромъ ангидридъ пл. при 35°—37°. Этотъ ангидридъ легче реагируетъ со спиртомъ, чѣмъ дѣятельный, и его не удалось перекристаллизовать изъ спирта. Послѣ свободнаго испаренія спирта получаются бородавки, плавящіяся при 104° — 108°. Это очевидно кислый эфиръ пировинной кислоты.

Маслообразное видоизмѣненіе ангидрида очень легко растворимо въ бензолѣ. Оно кипитъ при довольно быстрой перегонкѣ и при полномъ погруженіи термометра при 244° — 248°, съ небольшимъ разложеніемъ и потому слегка окрашенъ желтымъ цвѣтомъ. При очень медленной перегонкѣ выдѣляются вода и газы и остатокъ сильно бурѣетъ. При 13 мм. точка кипѣнія 150°, перегонъ совершенно безцвѣтенъ и не имѣетъ того рѣзкаго запаха, который всегда свойственъ ангидриду, перегнанному при атмосферномъ давленіи. Вкусъ его сначала жгучій, затѣмъ уже кислый.

Обыкновенно точка пл. пировинной кислоты дается 112°. При моихъ работахъ я никогда не наблюдалъ такой опредѣленной температуры. Ладенбургъ [1]) уже обратилъ вниманіе на то,что бывшая въ его рукахъ кислота плавилась 114°—115°. Я часто на-

---

[1]) Berl. Ber. 28, 1170.

блюдалъ плавленіе при 111°—113°. Въ послѣднее время я имѣлъ кислоту, плавившуюся при 110,5°—111,5°, не измѣнявшуюся, не смотря на повторную кристаллизацію. При этомъ обыкновенно явственно замѣтное спеканіе начинается на 1°—1,5° ниже начала плавленія.

Растворивъ выдѣлившіеся кристаллы въ маточномъ растворѣ съ прибавленіемъ воды я получилъ потомъ кислоту, которая начинала спекаться при 107° и плавилась 110,5° — 113°; при повторномъ опредѣленіи спек. 108°, пл. 110,5°—112°. Послѣ того какъ большая часть кислоты выкристаллизовалась изъ маточнаго раствора, кристаллы спекались при 110° и плав. 111°—115°, повторно 111°—112°. Всѣ опредѣленія дѣлались при очень медленномъ нагрѣваніи.

Правая кислота Ладенбурга плавилась при 115°, наша—112,5°—113,5°. Недѣятельная кислота изъ β-метилгексанона пл. 112°—114°. Изъ маточнаго раствора кислота, послѣ повторной кристаллизаціи, пл. 110,5°—111,5°. Это различіе очевидно зависитъ отъ того, что, кромѣ стереоизомеровъ вращающихъ и рацемическаго, существуютъ еще изомеры чрезвычайно измѣнчивые. При различіи температуры плавленія, ихъ оптическія свойства остаются неизмѣнными.

Москва. 1 февраля 1903 г.

(Продолженіе слѣдуетъ).

Матеріалы для изученія процесса застуднѣванія.

Статья вторая.

С. Я. Левитеса.

Въ предыдущей статьѣ [1]) я высказалъ ту мысль, что застуднѣваніе должно быть разсматриваемо какъ процессъ выдѣленія изъ насыщеннаго раствора, аналогичный кристаллизаціи, т. е. выдѣленію кристаллоидовъ изъ кристаллоидальнаго раствора.

Если разсматривать явленіе застуднѣванія съ точки зрѣнія правила фазъ, то, какъ полагаетъ Гарди [2]), студень представляетъ

[1]) Ж. Р. Х. О. вып. II, *1900* г.

[2]) Zeit. f. physik. Chemie, 33, *1900.*

собою двуфазную систему, состоящую изъ одной твердой и одной жидкой фазъ. Твердая фаза, по Гарди, твердый растворъ растворителя въ коллоидѣ; жидкая фаза—растворъ коллоида въ растворителѣ.

Являясь однимъ изъ наиболѣе характерныхъ признаковъ для распознаванія коллоидальнаго состоянія тѣла, застудпѣваніе наблюдается не только у настоящихъ коллоидовъ, въ обычномъ смыслѣ этого слова, но и у такихъ тѣлъ, которыя въ обыкновенныхъ условіяхъ относятся къ кристаллоидамъ. Краффтъ [1]) показалъ, что горячій концентрированный водный растворъ капроновонатріевой соли по остываніи образуетъ отличный студень—несомнѣнное доказательство, что въ концентрированномъ растворѣ эта соль находится въ коллоидальномъ состояніи. Въ другихъ случаяхъ мы наблюдаемъ какъ разъ обратное явленіе: тѣло, впитывая въ себя почти весь растворитель, выдѣляется изъ раствора сначала въ видѣ студня и лишь потомъ переходитъ въ кристаллическое состояніе и т. д. Эти и многіе другіе примѣры ясно показываютъ, какъ трудно провести границу между коллоидальнымъ и кристаллоидальнымъ состояніемъ, особенно между кристаллоидальнымъ и коллоидальнымъ растворами. Въ послѣднее время многіе изслѣдователи (Краффтъ, Гарди, Д. П. Коноваловъ и др.) стали выступать съ утвержденіемъ, что вообще нѣтъ никакой разницы — по крайней мѣрѣ существенной — между тѣмъ и другимъ родомъ растворовъ.

Такъ же, какъ и ранѣе, при изученіи процесса застуднѣванія, я исхожу изъ того взгляда, что растворы коллоидальный и кристаллоидальный ничѣмъ существеннымъ не отличаются другъ отъ друга, что поэтому въ признакахъ процессовъ застуднѣванія и выдѣленія кристаллоида изъ раствора есть много общаго.

Приступая къ продолженію изслѣдованій процесса застуднѣванія, я намѣренъ въ настоящей статьѣ болѣе подробно остановиться на роли растворителя въ процессѣ застуднѣванія и доказать, что лишь съ признаніемъ коллоидальныхъ растворовъ за настоящіе растворы представляется возможность уяснить себѣ все многообразіе явленій, наблюдаемыхъ при изученіи этого процесса.

Если мы предположимъ, что коллоидъ A находится въ водномъ растворѣ и скорость застуднѣванія этого раствора выражается черезъ a минутъ, то можно заранѣе сказать, что при соблюденіи

[1]) Berl. Ber. *1896* г.

тѣхъ же условій, но въ другомъ растворителѣ, скорость для коллоидальнаго тѣла *A* будетъ иная. Именно, она измѣняется въ зависимости отъ степени растворимости *A* въ данномъ растворителѣ: чѣмъ легче коллоидъ *A* растворяется въ испытуемомъ растворителѣ, тѣмъ время застуднѣванія больше, и наоборотъ. Если бы намъ удалось прослѣдить процессъ застуднѣванія подъ вліяніемъ такихъ растворителей, изъ которыхъ одни отличались бы все увеличивающейся способностью растворять коллоидъ *A*, а въ другихъ эта способность постепенно уменьшалась бы, то въ первомъ случаѣ мы имѣли бы рядъ возрастающихъ значеній временъ застуднѣванія b, b_1, b_2 и т. д. до $b_n = \infty$; въ другомъ случаѣ—рядъ убывающихъ значеній c, c_1, c_2 и т. д. до $c_n = 0$ [1]). Другими словами, разсуждая теоретически, мы, съ одной стороны, въ правѣ ожидать, что найдется такой растворитель, изъ раствора котораго при сохраненіи первоначальныхъ условій застуднѣванія уже не будетъ, и съ другой стороны—процессъ этотъ пойдетъ настолько быстро, что время, потребное для застуднѣванія, можно будетъ приравнять нулю. Изъ сказаннаго слѣдуетъ, что каковъ бы ни былъ растворитель, если только онъ растворяетъ такъ же, какъ и вода, скорость застуднѣванія такого раствора должна$=a$.

Опыты производились такимъ образомъ: 5 гр. желатины растворялись въ 100 кб. см. опредѣленной концентраціи электролитнаго или неэлектролитнаго раствора, сначала на водяной банѣ; затѣмъ растворы вносились въ термостатъ и въ термостатѣ выдерживались до тѣхъ поръ, пока они не приняли одинаковую температуру 38°. Послѣ этой операціи растворы выливались въ открытые цилиндрическіе сосуды строго опредѣленныхъ размѣровъ, которые закрывались пришлифованными стеклянными крышками. Опыты съ агаръ-агаромъ производились такъ же, какъ и съ желатиной, съ той лишь разницей, что къ горячему водному раствору прибавлялось соотвѣтствующее количество соляного раствора или неэлектролитнаго раствора. Темпер. 20°6. Результаты наблюденій представлены въ таблицѣ I.

---

[1]) Нулевое значеніе можетъ имѣть и другой смыслъ. Именно, если коллоидъ не растворяется въ растворителѣ, то какъ бы сильно онъ въ немъ ни набухалъ, по остываніи студня не образуется. Если желатину нагрѣть въ 25% растворѣ $(NH_4)_2SO_4$ или въ 15% растворѣ Na_2SO_4, то она въ немъ распускается, и жидкость дѣлается мутной, молочно-бѣлаго цвѣта, но по остываніи желатина выдѣляется въ видѣ осадка, не давая студня. Словомъ, студень есть результатъ выдѣленія изъ раствора.

*

Таблица I.

Количество коллоида.	Количество растворителя.	Скорость застудневанія.	Примѣчаніе.
5 гр. желатины	въ 100 куб. сант. воды.	55 мин.	Темпер. 14°С.
» »	» » » » 2% KI	75 »	
» »	» » » » 4% »	100 »	
» »	» » » » 6% »	130 »	
» »	» » » » 8% »	180 »	
» »	» » » » 10% »	195 »	
» »	» » » » 12% »	12 час.	Къ концу опыта темп. пон. до 12°С.
» »	» » » » 15% »	Не застуд.	
5 гр. желатины	въ 100 куб. сант. воды.		Темпер. 14°С.
» »	» » » » 2% салиц. натр.	55 мин.	
» »	» » » » 4% » »	165 »	
» »	» » » » 6% » »	ок. 8 час.	Темп. за это время пониз. до 12°С.
» »	» » » » 15% » »		
5 гр. желатины	въ 100 куб. сант. воды.	55 мин.	Темпер. 14°С.
» »	» » » » 2% род. калія.	145 »	
» »	» » » » 4% » »	240 »	
» »	» » » » 6% » »	12 час.	Темп. пон. до 12°С.
» »	» » » » 8% » »	Не застуд.	
5 гр. желатины	въ 100 куб. сант. воды.		Темпер. 14°С.
» »	» » » » 4% азотн. амм.	95 мин.	
» »	» » » » 8% « »	3 ч. 45 м.	
» »	» » » » 20% » »	12 час.	Темп. пон. до 12°С.
» »	» » » » 25% » »	Не застуд.	
5 гр. желатины	въ 100 куб. сант. воды.	60 мин.	
» »	» » » » 8% сѣрн. амм.	40 »	
» »	» » » » 10% » »	25 »	
» »	» » » » 12% » »	20 »	
5 гр. желатины	въ 100 куб. сант. воды.	55 мин.	
» »	» » » » 5% сѣрн. натр.	40 »	
» »	» » » » 7% » »	35 »	
» »	» » » » 10% » »	30 »	
5 гр. желатины	въ 100 куб. сант. воды.	55 мин.	
» »	» » » » 10% трост. сах.	50 »	
» »	» » » » 20% » »	45 »	
» »	» » » » 40% » »	35 »	
1 гр. агаръ-агара	въ 100 куб. сант. воды.	25 мин.	Темпер. 14°С.
» »	» » » » 4% родан. амм.	100 »	
» »	» » » » 6% » »	240 »	
» »	» » » » 8% » »	Не застуд.	
1 гр. агаръ-агара	въ 100 куб. сант. воды.	25 мин.	Темпер. 14°С.
» »	» » » » 2% резорцина.	65 »	
» »	» » » » 4% »	130 »	
» »	» » » » 8% »	Не застуд.	

Если считать условія образованія студня, на основаніи сказаннаго, въ большей или меньшей мѣрѣ выясненными, то въ дальнѣйшемъ представляется весьма интереснымъ опредѣлить, какого рода тѣ тѣла, которыя оказываютъ вліяніе на скорость застуднѣванія. Такъ какъ въ самомъ началѣ изслѣдованія этого вопроса оказалось, что одни вещества замедляютъ, а другія ускоряютъ процессъ, то въ дальнѣйшемъ оставалось прослѣдить въ томъ же направленіи большее количество тѣлъ. Результаты сведены въ предлагаемыхъ таблицахъ для желатины и агаръ-агара. (См. табл. II на стр. 258, 259, 260 и 261).

А. Для желатины:

1) Растворимыя въ водѣ соли одноосновныхъ кислотъ замедляютъ, а двy и болѣе основныхъ кислотъ ускоряютъ процессъ образованія студня. Это свойство зависитъ главнымъ образомъ отъ аніона; менѣе выраженной является роль катіона. Нѣкоторыя отступленія мы встрѣчаемъ въ соляхъ жирнаго ряда $C_n H_{2n} O_2$: щелочныя соли первыхъ двухъ членовъ ряда оказываютъ ускореніе, вмѣсто ожидаемаго замедленія, но щелочноземельныя соли дѣйствуютъ, однако, замедляющимъ образомъ.

2) Одноосновные спирты $C_n H_{2n+1}OH$ замедляютъ процессъ застуднѣванія и тѣмъ больше, чѣмъ больше ихъ молекулярный вѣсъ.

3) Многоосновные спирты, напротивъ, дѣйствуютъ въ обратномъ направленіи, ускоряя процессъ.

4) Алдегиды, за исключеніемъ формалдегида, который, впрочемъ, и не могъ бы быть принятъ въ расчетъ, т. к. вступаетъ съ желатиной въ химическое соединеніе, замедляютъ застуднѣваніе.

5) Углеводы (сахары) производятъ ускореніе образованія студня, до 10% содержанія иногда едва уловимое, и медленно возрастающее съ повышеніемъ концентраціи (см. табл.).

Б. Для агаръ-агара.

Въ отношеніи вліянія солей на процессъ застуднѣванія агаръ-агара замѣчается нѣкоторое отступленіе, именно хлориды, бромиды и ціаниды ускоряютъ процессъ застуднѣванія, прочія же изслѣдованныя соли одноосновыхъ кислотъ оказываютъ одинаковое дѣйствіе, какъ и при желатинѣ; но зато всѣ соли дву и болѣе основныхъ кислотъ безъ исключенія ускоряютъ студенизацію. Въ таблицѣ указаны лишь нѣкоторыя соли изъ дву или многоосновныхъ кислотъ, для которыхъ скорость застуднѣванія могла быть наблюдаема, другія же соли настолько быстро ускоряютъ этотъ процессъ, что опредѣленіе скорости образованія студня дѣлается почти не-

Таблица II.

5 гр. желатины+10 гр. посторонняго вещества въ 100 куб. сант. воды.	Застудѣваніе. Время.	Застудѣваніе. Наступило позже на
5 гр. желатины въ 100 куб. сант. воды при 15°С.	50 мин.	
Хлористый аммоній	90 мин.	40 мин.
» натрій	90 »	40 »
» калій	85 »	35 »
» магній	90 »	40 »
» кальцій	240 »	190 »
» барій	165 »	115 »
Хлорноватонатріевая соль	110 »	60 »
Бромистый калій	115 »	65 »
» натрій	135 »	85 »
» стронцій	165 »	115 »
Бромноватонатріевая соль	80 »	30 »
Іодистый калій	195 »	145 »
» натрій	200 »	150 »
» стронцій	200 »	150 »
Азотнокаліевая соль	130 »	80 »
» натріевая »	210 »	160 »
» магніевая »	180 »	130 »
Этилсульфонатріевая соль	80 »	30 »
Метилсульфонатріевая соль	75 »	25 »
Ціанистый калій	110 »	60 »
Ціановокаліевая соль	90 »	40 »
Роданистый аммоній	не застуд	нѣваетъ.
» калій	»	»
» барій	»	»
Муравьинонатріевая соль	40 »	раньше на 10 м.
» каліевая »	40 »	» » 10 »
» баріевая »	70 »	позже » 20 »
Уксуснокаліевая соль	45 »	раньше » 5 »
» натріевая соль	40 »	» » 10 »
» кальціевая соль	65 »	позже » 15 »
» баріевая соль	70 »	20 мин.
Пропіоновокаліевая соль	55 »	5 »
» натріевая »	55 »	5 »
Маслянокаліевая соль	65 »	15 »
» натріевая »	70 »	20 »
Валеріановокаліевая соль	70 »	20 »
» натріевая »	75 »	25 »
Капроново » »	80 »	30 »
Молочностронціевая »	60 »	10 »
Бензойно » » . болѣе 12 час.	Не застуд	нѣваетъ.
» каліевая » » » »		
Салициловонатріевая соль	»	»
Гиппурово » »	135 »	85 »
Коричио » » (5%)	180 »	130 »
Хлористоводородный диметиланилинъ	145 »	95 »
» хининъ	100 »	50 »

Таблица II.

5 гр. желатины+10 гр. посторонняго вещества въ 100 куб. сант. воды.	Застуднѣваніе. Время.	Застуднѣваніе. Наступило позже на
Спиртъ метиловый	50 мин.	0 мин.
» этиловый	55 »	5 »
» пропиловый	85 »	35 »
» изобутиловый	100 »	50 »
Алдегидъ муравьиный	Быстро за	студнѣваетъ.
» уксусный	70 »	20 »
Хлоралгидратъ	110 »	60 »
Паралдегидъ	75 »	25 »
Фурфуролъ	140 »	90 »
Мочевина	115 »	65 »
Тіомочевина	Не застуд	нѣваетъ.
Уретанъ	120 »	70 »

5 гр. желатины+10 грм. посторонняго вещества въ 100 куб. сант. воды.	Застуднѣваніе. Время.	Застуднѣваніе. Наступило раньше на
5 гр. желатины въ 100 куб. сант. воды при 15°C.	50 мин.	
Сѣрноаммоніевая соль	25 мин.	25 мин.
» натріевая »	30 »	20 »
» цинковая »	40 »	10 »
» мѣдная »	30 »	20 »
Угленатріевая соль	25 »	25 »
» каліевая »	25 »	25 »
Желѣзистосинеродистый калій	40 »	10 »
Мышьяковонатріевая соль	30 »	20 »
» каліевая »	30 »	20 »
Фосфорнонатріевая соль	25 »	25 »
» аммоніевая »	25 »	25 »
Щавелевокаліевая соль	40 »	10 »
Малоново » »	30 »	20 »
» натріевая »	30 »	20 »
Янтарноаммоніевая соль	40 »	10 »
» натріевая »	35 »	15 »
Яблочнонатріевая соль	30 »	20 »
Винно » »	35 »	15 »
Лимоннокаліевая »	35 »	15 »
Глицеринъ	Незначи	тельно.
Эритритъ	40 »	10 »
Маннитъ	40 »	10 »
Глюкоза	Незначи	тельно.
Галактоза	»	»
Тростниковый сахаръ	45 »	5

Таблица II.

1 гр. агаръ-агаръ+10 грм. посторонняго вещества въ 100 куб. сант. воды.	Застуднѣваніе. Время.	Застуднѣваніе. Наступило позже на
1 грм. агаръ-агара въ 100 куб. сант. воды при 15°С.	25 мин.	
Іодистый натрій	75 мин.	50 мин.
» калій	60 »	35 »
» стронцій	60 »	35 »
Азотноаммоніевая соль	60 »	35 »
» каліевая »	55 »	30 »
Хлорноватонатріевая соль	50 »	25 »
Этилсульфонатріевая »	50 »	25 »
Фенилсульфокаліевая »	40 »	15 »
Ціановокаліевая соль »	Не застуд	нѣваетъ.
Роданистый аммоній	»	»
» калій	»	»
Маслянокаліевая соль	30 »	5 »
» натріевая »	25 »	0 »
Валеріановокаліевая соль	35 »	10 »
» натріевая »	30 »	5 »
Бензойно » »	115 »	90 »
Салицилово » »	Не застуд	нѣваетъ.
Гиппурово » »	60 »	35 »
Спиртъ метиловый	30 »	5 »
» этиловый	35 »	10 »
» пропиловый	45 »	20 »
» изобутиловый.	50 »	25 »
Алдегидъ муравьиный.	40 »	15 »
» уксусный	40 »	15 »
Хлоралгидратъ	95 »	70 »
Резорцинъ.	Не застуд	нѣваетъ.
Гидрохинонъ	220 »	195 »
Орсинъ	145 »	120 »
Пирогаллолъ	Не застуд	нѣваетъ.
Мочевина	65 »	40 »
Уретанъ.	55 »	30 »
Тіомочевина	195 »	170 »

1 гр. агаръ-агара+10 гр. посторонняго вещества въ 100 куб. сант. воды.	Застуднѣваніе. Время.	Застуднѣваніе. Наступило раньше на
1 гр. агаръ-агаръ въ 100 куб. сант. воды при 15°С.	25 мин.	
Хлористый натрій	Незначи	тельно.
» аммоній	»	»
Бромистый калій	»	»
» натрій	»	»
Ціанистый калій.	15 »	10 »

Таблица II.

1 гр. агаръ-агара+10 гр. посторонняго вещества въ 100 куб. сант. воды.	Застудневаніе.	
	Время.	Наступило раньше на
Железистосинеродистый калій	15 мин.	10 мин.
Хромовокаліевая соль	15 »	10 »
Муравьинонатріевая соль	15 »	10 »
» баріевая »	10 »	15 »
Уксуснонатріевая соль	15 »	10 »
» каліевая »	20 »	5 »
Пропіоновонатріевая соль	15 »	10 »
» каліевая »	Замед	ляетъ.
» натріевая »	»	»
Валеріановокаліевая »	»	»
» натріевая соль.	»	»
Капроновонатріевая »	—	—

возможнымъ и не только при 10% растворѣ соли, но и тогда, когда взята половина концентраціи.

Надобно замѣтить, что въ большинствѣ случаевъ какъ при желатинѣ, такъ и при агаръ-агарѣ замедленіе и ускореніе возрастаютъ пропорціонально содержанію въ растворѣ электролита и неэлектролита. Отступленіе отъ этого положенія обнаруживается при алкоголяхъ. До извѣстной концентраціи спирта замѣчается замедленіе, а если перейти этотъ предѣлъ, то получимъ ускореніе процесса.

Если сравнить результаты вліянія, главнымъ образомъ, электролитовъ и неэлектролитовъ на растворимость коллоидовъ съ вліяніемъ тѣхъ же веществъ на растворимость твердыхъ тѣлъ вообще, то получимъ весьма интересное сопоставленіе.

Изъ опытовъ Рюдорфа и другихъ извѣстно, что присутствіе одной какой-либо соли можетъ вліять на растворимость другой соли въ ту или другую сторону; напр. $CaCl_2$ уменьшаетъ растворимость $NaCl$ въ водѣ; обратное дѣйствіе оказываетъ $CuSO_4$ на Na_2SO_4 и т. д. Очевидно, что при коллоидахъ мы имѣемъ тѣ же явленія, что и при растворимости кристалловъ подъ вліяніемъ солей. Съ другой стороны, Ротмундъ [1]), продолжая наблюденія Сѣченова (газы), Эйлера (жидкости) и др. надъ растворимостью твердыхъ тѣлъ въ присутствіи солей, нашелъ большое сходство съ данными упомянутыхъ

---

[1]) Zeit. phys. Chemie 33, *1900* г.

изслѣдователей. По тому же автору, сульфаты, угленатріевая соль, ацетаты ($KC_2H_3O_2$) уменьшаютъ растворимость фенилтіокарбамида въ водѣ, при чемъ наиболѣе энергичное дѣйствіе оказываютъ сульфаты и карбонаты и наименьшее—нитраты (полное совпаденіе съ данными Сѣченова для растворимости CO_2); кромѣ того, нитраты литія и барія не оказываютъ почти никакого вліянія на растворимость фенилтіокарбамида, а азотноаммонійная соль, наоборотъ, увеличиваетъ его растворимость. И здѣсь, значитъ, при растворимости коллоидовъ имѣютъ мѣсто почти тѣ же явленія, какъ и при растворимости фенилтіокарбамида. Вопросъ о вліяніи солей на растворимость вообще твердыхъ тѣлъ еще мало изученъ, но уже опыты Ротмунда даютъ возможность заключить, что въ этомъ отношеніи мы найдемъ полную аналогію съ тѣми результатами, которые мы получили для желатины и агара. Если одна азотноаммонійная соль ужъ увеличиваетъ растворимость фенилтіокарбамида, то естественно ожидать, что количество такихъ тѣлъ должно быть гораздо больше.

Вообще говоря, если считать наблюденія Сѣченова для газовъ и вполнѣ доказанными, то для твердыхъ тѣлъ они едва ли встрѣтятся. Напротивъ, въ отношеніи вліянія однихъ твердыхъ тѣлъ на другія, мы должны различать тѣла, увеличивающія растворимость, и тѣла, уменьшающія растворимость.

Въ высказанномъ, напр., взглядѣ на процессъ застуднѣванія, мы указали на аналогію между студенизаціей и кристаллизаціею. Конечно, при этомъ имѣлась въ виду одинаковость тѣхъ факторовъ, которые вліяютъ на тотъ или другой процессъ, какъ, напр., температуры, давленія и т. д. Въ этомъ отношеніи весьма любопытно указать еще на одинъ факторъ, новый, именно на вліяніе посторонняго тѣла на скорость кристаллизаціи. Недавно Пикаръ [1]) нашелъ, что постороннія тѣла замедляютъ процессъ кристаллизаціи. Хотя причины, обусловливающія замедленіе скорости кристаллизаціи съ одной стороны и застуднѣванія—съ другой не тождественны, но тѣмъ не менѣе съ чисто фактической стороны это обстоятельство достойно быть отмѣченнымъ. По Пикару, эквимомекулярные растворы посторонняго тѣла показываютъ одинаковое замедленіе въ скорости кристаллизаціи, чего при процессѣ студенизаціи не наблюдается.

Полагаю, что приведенными опытными данными безъ дальнѣйшаго можно считать мысль, положенную въ основу сужденія о взаимномъ отношеніи между коллоидомъ и растворителемъ въ процессѣ

---

[1]) Zeit. physik. Chemie 42, *1902*.

образованія студня, вполнѣ доказанной. На одно весьма важное обстоятельство, вытекающее изъ приведенныхъ опытовъ, я хотѣлъ бы еще разъ обратить вниманіе. При послѣдовательномъ наблюденіи за процессомъ застуднѣванія изъ электролитнаго или неэлектролитнаго раствора мы, наконецъ, улавливаемъ ту концентрацію раствора, изъ котораго коллоидъ уже не застуднѣваетъ. Для желатины это будетъ соотвѣтствовать тому моменту, когда она начинаетъ растворяться въ этомъ растворителѣ при обыкновенной температурѣ (15°), и начиная отсюда, раствореніе идетъ тѣмъ легче, чѣмъ концентрированнѣе растворъ, такъ что въ 10% водномъ растворѣ KCNS желатина легко растворяется на холоду. Такой растворъ представляетъ собою совершенно прозрачную, легко фильтрующуюся жидкость, но застуднѣвающую еще выше 0°. При дальнѣйшемъ увеличеніи концентраціи соляного раствора температура застуднѣванія все болѣе и болѣе понижается, такъ, напр., 5 грм. желатины, растворенные въ 20% растворѣ KCNS, застуднѣваютъ уже при 6° и т. д. То же самое относится къ обратному явленію. Напримѣръ, 5 гр. желатины изъ 12% воднаго раствора $(NH_4)_2SO_4$ застуднѣваютъ менѣе, чѣмъ черезъ 5 минутъ, если начальная температура застуднѣванія около 30° этимъ опытомъ мы опредѣлили ту крайнюю концентрацію, при которой желатина еще растворяется. Съ этого момента, по мѣрѣ увеличенія содержанія въ растворѣ соли, желатина все труднѣе и труднѣе растворяется, такъ что при 15% растворѣ она уже отчасти растворяется, а при 30% содержаніи $(NH_4)_2SO_4$ растворенія желатины вовсе не происходитъ. Все сказанное о желатинѣ остается справедливымъ и для агаръ-агара, съ той лишь разницей, что для растворенія агара, быть можетъ, требуются весьма концентрированные растворы электролита (роданистыхъ солей) или неэлектролита (резорцинъ, пирогаллолъ и т. п.); надобно замѣтить, что и въ горячей водѣ агаръ трудно растворимъ. Но простой опытъ вполнѣ подтверждаетъ, что и здѣсь причина замедленія и ускоренія застуднѣванія зависитъ отъ относительной растворимости агаръ-агара въ растворителѣ. Агаръ-агаръ, какъ извѣстно, весьма трудно растворяется въ водѣ, онъ растворимъ лишь въ кипящей водѣ. Если прибавить къ водѣ достаточное количество роданистаго калія, резорцина и т. п., то очень легко перевести въ растворъ агаръ на водяной банѣ при 50°—60° и т. д. Съ другой стороны, агаръ-агаръ уже перестаетъ растворяться въ 10% растворѣ $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4 и т. п. при продолжительномъ кипяченіи въ условіяхъ нормальнаго давленія.

Изъ органическаго отдѣленія химической лабораторіи Университета Св. Владиміра.

Синтезъ кислотъ β-оксигидросорбиноваго и сорбиноваго ряда.

Статья первая.

В. Яворскаго.

Сорбиновая кислота и ея гомологи принадлежатъ къ классу жирныхъ одноосновныхъ непредѣльныхъ кислотъ съ повторяющейся кратной связью и содержащихъ въ своихъ молекулахъ комплексъ $C = C - C = C$.

Изученіе этихъ кислотъ представляетъ интересъ не только для выясненія свойствъ еще мало изслѣдованныхъ діолефинкарбоновыхъ кислотъ, но также и по особенностямъ, представляемыхъ комплексомъ сосѣднихъ двойныхъ связей.

Изъ кислотъ этого ряда наиболѣе изучена сорбиновая кислота, полученная Гофманомъ [1]) въ 1859 г. Онъ изолировалъ изъ сока фруктовъ Sorbus aucuparia маслянистый, лактоннаго характера, продуктъ, названной имъ парасорбиновой кислотой, элементарный составъ котораго соотвѣтствовалъ эмпирической формулѣ $C_6H_8O_2$. Продуктъ этотъ при нагрѣваніи съ твердымъ ѣдкимъ кали или съ крѣпкой сѣрной кислотой переходилъ въ хорошо кристаллизующуюся непредѣльную кислоту съ т. пл. 134°, составъ солей которой, а также полученіе при окисленіи виноградной кислоты дѣлали вѣроятнымъ предположеніе, что при эмпирической формулѣ $C_6H_8O_2$, она обладаетъ строеніемъ:

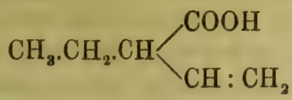
$$CH_3.CH:CH.CH:CH.COOH$$

Этому предположенію вначалѣ противорѣчилъ тотъ фактъ, что Фиттигъ и Барингеръ [2]) констатировали, при сплавленіи съ ѣдкимъ кали гидросорбиновой кислоты, полученной возстановленіемъ амальгамой натрія сорбиновой кислоты, образованіе одной нормальной

---

[1]) Lieb. Ann. 110, 129.
[2]) Lieb. Ann. 161, 307.

масляной кислоты, что возможно только при слѣдующемъ строеніи гидросорбиновой кислоты:



$$CH_3.CH_2.CH\begin{cases}COOH\\CH:CH_2\end{cases}$$

Дальнѣйшія изслѣдованія Фиттига и Кахеля [1]), показавшія, что гидросорбиновая кислота при сплавленіи съ ѣдкимъ кали распадается не только на нормальную масляную, но и на уксусную, доказали неправильность послѣдней формулы и вполнѣ подтвердили строеніе сорбиновой кислоты, приписанное ей Гофманомъ.

Примѣненіе реакціи сплавленія съ ѣдкимъ кали непосредственно къ опредѣленію строенія сорбиновой кислоты не привело Фиттига къ опредѣленнымъ результатамъ вслѣдствіе того, что кислота эта гораздо устойчивѣе, чѣмъ гидросорбиновая, и при температурѣ, при которой послѣдняя испытываетъ распадъ, сорбиновая остается безъ измѣненія; при болѣе же высокой температурѣ большая часть ея претерпѣваетъ полное распаденіе. Присоединеніе же брома вполнѣ подтвердило строеніе, данное сорбиновой кислотѣ Гофманомъ, и привело къ образованію хорошо кристаллизующагося тетрабромюра $C_6H_8O_2Br_4$; дибромюра же изолировать не удалось.

Изслѣдованія Фиттига вполнѣ подтвердили предположеніе Гофмана о строеніи сорбиновой кислоты; но во всякомъ случаѣ, вопросъ этотъ не могъ считаться рѣшеннымъ, такъ какъ Н. Меншуткинъ [2]), основываясь на скорости этерификаціи сорбиновой кислоты, пришелъ къ заключенію, что она относится къ числу третичныхъ кислотъ и, по всей вѣроятности, есть пропилацетиленкарбоновая кислота $C_3H_7.C \vdots C.COOH$.

Гидросорбиновая же кислота, по его мнѣнію, принадлежитъ къ числу первичныхъ кислотъ, а слѣдовательно, для объясненія полученія ея изъ сорбиновой кислоты, необходимо допустить, что при процессѣ возстановленія происходитъ еще и перегруппировка въ молекулѣ сорбиновой кислоты.

Наиболѣе вѣрнымъ путемъ для окончательнаго установленія строенія сорбиновой кислоты былъ путь синтеза, но первая попытка въ этомъ направленіи была неудачна; такъ, Дёбнеръ [3]), примѣняя синтезъ Перкина, не могъ получить сор-

---

[1]) Lieb. Ann. 168, 276.
[2]) Berl. Ber. 13, 163.
[3]) Berl. Ber. 33, 2140.

биновой кислоты изъ кротоноваго алдегида и уксусной кислоты: $CH_3.CH:CH.CHO+CH_3.COOH=CH_3.CH:CH.CH:CH.COOH+H_2O$. Только въ 1900 г. ему [1]) удалось, при продолжительномъ нагрѣваніи на водяной банѣ кротоноваго алдегида, малоновой кислоты и пиридина, получить непредѣльную кристаллическую кислоту съ т. пл. 134° и вполнѣ тождественную по свойствамъ съ сорбиновой кислотой Гофмана. Строеніе полученной кислоты опредѣляется самимъ синтезомъ:

$$CH_3.CH:CH.CHO + CH_2(COOH)_2 = CH_3.CH:CH.CH:CH.COOH + CO_2 + H_2O$$

Правильность предполагаемаго строенія кислоты потвердилась также полученіемъ при ея окисленіи виноградной и щавелевой кислотъ. При ея возстановленіи присоединяется, согласно прежнимъ наблюденіямъ, только два атома водорода, но полученная гидросорбиновая кислота имѣетъ не строеніе, приписанное ей Фиттигомъ, а $CH_3.CH_2.CH:CH.CH_2COOH$, т. е. присоединеніе водородныхъ атомовъ происходитъ, согласно гипотезѣ Тиле [2]), только къ двумъ крайнимъ ненасыщеннымъ углеродным атомамъ системы.

Замѣняя въ описанной реакціи кротоновый алдегидъ акролеиномъ, Дёбнеръ же получилъ кристаллическую β-винилакриловую [3]) $CH_2:CH.CH:CH.COOH$ кислоту съ т. пл. 80°, строеніе которой также доказано полученіемъ при ея окисленіи виноградной кислоты. Возстановленіе этой кислоты, какъ казалось Дёбнеру, приводитъ къ образованію аллилуксусной кислоты $CH_2:CH.CH_2.CH_2.COOH$, что находится въ противорѣчіи съ гипотезой Тиле, по которой должна была бы получиться этилиденпропіоновая кислота — $CH_3.CH:CH.CH_2.COOH$.

Но противорѣчіе это лишь мнимое и происходитъ вслѣдствіе невѣрности наблюденія Дёбнера, такъ какъ изслѣдованіе Тиле [4]) показало, что при возстановленіи получается дѣйствительно только этилиденпропіоновая кислота.

Примѣненіе къ реакціи αβ-диметилакролеина—$CH_3.CH:C(CH_3).CHO$— должно было бы привести къ образованію γ-метилсорбиновой ки-

---

[1]) Berl. Ber. 33, 2140.
[2]) Lieb. Ann. 306, 87.
[3]) Berl. Ber. 35, 1136.
[4]) Berl. Ber. 35, 2320.

слоты—$CH_3CH:C(CH_3).CH:CH.COOH$, которая въ этихъ условіяхъ и получена Дёбнеромъ и Вейсенбурномъ [1]).

Выходы этой кристаллической кислоты чрезвычайно малы, что обусловливается трудностью изолировать ее отъ одновременно получающейся сорбиновой кислоты, образованіе которой происходитъ вслѣдствіе невозможности получить тиглиновый алдегидъ, вполнѣ свободный отъ кротоноваго.

Изъ α-метил-β-этилакролеина — $CH_3.CH_2.CH:C(CH_3).CHO$ — этими же химиками получена маслообразная γ, ε-диметилсорбиновая кислота [2])—$CH_3.CH_2.CH:C(CH_3).CH:CH.COOH$, изолированіе которой также затрудняется одновременнымъ образованіемъ изомернаго съ ней γ или δ-лактона

$$\begin{array}{ccccc} & & CH_3 & & \\ & & | & & \\ CH_2.CH_2.C.CH & : & CH & & \\ | \quad\quad\quad | & & | & & \\ CH_3 \quad\quad O & — & CO & & \end{array} \qquad \begin{array}{c} \quad\quad CH_3 \\ \quad\quad | \\ CH_2.CH.CH.CH:CH \\ | \quad\quad | \quad\quad\quad\quad | \\ CH_3 \;\; C ——— CO \end{array}$$

а также и многими другими побочными продуктами.

Такимъ образомъ, благодаря изслѣдованіямъ Дёбнера, не только вполнѣ установлено строеніе сорбиновой кислоты, но также получены и нѣкоторые ея гомологи.

Къ подобному же синтезу казалось возможнымъ придти и инымъ путемъ, а именно, воспользовавшись предположеннымъ проф. С. Н. Реформатскимъ общимъ методомъ полученія β-оксикислотъ для синтеза β-оксигидросорбиновой кислоты и ея гомологовъ, съ тѣмъ, чтобы, по выдѣленіи изъ нихъ частицы воды, перейти къ соотвѣтствующимъ кислотамъ сорбиноваго ряда.

Подобный путь для полученія сорбиновыхъ кислотъ, какъ казалось, представлялъ бы нѣкоторыя преимущества сравнительно съ способомъ Дёбнера, такъ какъ, съ одной стороны, попутно съ конечной цѣлью—полученіемъ сорбиновыхъ кислотъ—получались бы и соотвѣтствующія оксикислоты β-оксигидросорбиноваго ряда, въ которомъ до сихъ поръ неизвѣстно ни одного представителя; а помимо того, изученіе β-оксигидросорбиновой кислоты если бы и

[1]) Berl. Ber. 35, 1136.
[2]) Berl. Ber. 35, 1143.

не выяснило строеніе парасорбиновой кислоты, то во всякомъ случаѣ дало бы возможность рѣшить вопросъ относительно того, не имѣетъ ли она строеніе β-лактона.

Для выясненія намѣченныхъ вопросовъ я, по предложенію проф. С. Н. Реформатскаго, и приступилъ къ настоящему изслѣдованію.

Вышеупомянутый методъ полученія β-оксикислотъ состоитъ въ дѣйствіи цинка и эфировъ галоидокислотъ на карбонильныя соединенія.

При примѣненіи въ описываемыхъ синтезахъ кротоноваго алдегида [1]) и эфировъ: бромуксуснаго, бромпропіоноваго, нормальнаго

---

[1]) Для полученія кротоноваго алдегида я остановился на способѣ, предложенномъ Орндорфомъ и Ньюборгомъ (Monatshefte für Chemie 13, 516), какъ на наиболѣе удобовыполнимомъ и дающемъ хорошіе выходы. Такъ какъ способъ этотъ сравнительно новъ и, кромѣ того, нѣкоторымъ его измѣненіемъ удалось повысить выходъ алдегида, то я считаю нелишнимъ описать его въ томъ видѣ, въ какомъ я имъ пользовался. Сущность его состоитъ въ томъ, что уксусный алдегидъ уплотняется въ алдоль, который, затѣмъ, теряя частицу воды, переходитъ въ кротоновый алдегидъ. Уксусный алдегидъ удобнѣе всего получать изъ паралдегида перегонкой его съ одной, двумя каплями крѣпкой сѣрной кислоты; перегонка ведется съ высокимъ дефлегматоромъ, наполненнымъ бусами, и змѣевиднымъ холодильникомъ, который, какъ и пріемникъ, охлаждаются льдомъ съ солью. При тщательномъ охлажденіи выходъ уксуснаго алдегида почти теоретическій. Охлажденный алдегидъ осторожно разбавляется равнымъ по вѣсу количествомъ охлажденной же до 0° воды; температура алдегида при этомъ не должна подыматься выше +2°, 3°. Къ полученному раствору, послѣ возможно сильнаго его охлажденія, прибавляется постепенно и небольшими порціями порошкообразный поташъ, разсчитывая по 10 гр. на каждые 200 гр. алдегида, при чемъ температура раствора не должна превышать также +2°, 3°. Смѣсь оставляется сначала часовъ на 5 при сильномъ охлажденіи (до —10°), а затѣмъ, приблизительно на такое же время, при температурѣ +5°, 7°, послѣ чего ее оставляютъ при обыкновенной комнатной температурѣ до тѣхъ поръ, пока она не сдѣлается сиропообразной и канареечно-желтаго цвѣта, что, обыкновенно, наступаетъ черезъ 4—6 часовъ (болѣе темный цвѣтъ смѣси и появленіе маслянистаго слоя или сгустковъ указываетъ на полученіе высшихъ продуктовъ уплотненія). Затѣмъ смѣсь извлекается, по крайней мѣрѣ, трижды равными съ ней по объему количествами эфира и, полученный послѣ отгонки эфира, алдоль немедленно (алдоль быстро уплотняется) разлагается; для чего его перегоняютъ на голомъ огнѣ и въ струѣ углекислоты съ небольшимъ, наполненнымъ бусами, дефлегматоромъ, регулируя огонь такимъ образомъ, чтобы температура паровъ не превышала 100°. Въ пріемникѣ образуются два слоя, верхній—кротоновый алдегидъ и нижній—его водный растворъ, который отдѣляется, насыщается $CaCl_2$, а всплывшее при этомъ масло, присоединяется къ отдѣленному ранѣе алдегиду, затѣмъ алдегидъ взбалтывается съ насыщеннымъ воднымъ растворомъ $CaCl_2$ и кипятится въ атмосферѣ углекислоты съ сплавленнымъ $CaCl_2$ въ теченіе 2 часовъ, послѣ чего перегоняется, опять-таки въ струѣ углекислоты, съ

броммаслянаго и бромизомаслянаго, реакція протекаетъ по слѣдующей схемѣ:

$$1)\ \begin{matrix}R\\ R'\end{matrix}\!\!>\!CBr-COOC_2H_5+CH_3-CH=CH-COH+Zn=$$

$$=CH_3-CH=CH(OZnBr)-\overset{\overset{\large R}{|}}{\underset{\underset{\large R'}{|}}{C}}-COOC_2H_5$$

$$2)\ CH_3-CH=CH(OZnBr)-\overset{\overset{\large R}{|}}{\underset{\underset{\large R'}{|}}{C}}-COOC_2H_5+H_2O=$$

$$=CH_3-CH=CH-CH(OH)-\overset{\overset{\large R}{|}}{\underset{\underset{\large R'}{|}}{C}}-COOC_2H_5+Zn(OH)Br$$

а послѣ обмыливанія послѣдняго продукта получается оксикислота

$$CH_3-CH=CH-CH(OH)-\overset{\overset{\large R}{|}}{\underset{\underset{\large R'}{|}}{C}}-COOH$$

гдѣ R и R′ обозначаютъ: 1) при бромуксусномъ эфирѣ—H и H, 2) при бромпропіоновомъ эфирѣ—H и CH_3, 3) при нормальномъ броммасляномъ—H и C_2H_5, 4) при бромизомасляномъ—CH_3 и CH_3.

Условія реакціи при всѣхъ четырехъ эфирахъ почти одинаковы и, въ общихъ чертахъ, заключаются въ слѣдующемъ: молекулярныя количества кротоноваго алдегида и бромоэфира сливаются небольшими порціями на цинкъ при охлажденіи (температура не должна быть выше—10°); при несоблюденіи этихъ условій реакція проте-

---

короткимъ обыкновеннымъ дефлегматоромъ. Чистаго кротоноваго алдегида съ т. кип. 104°—105° получается около 52 гр. на 200 гр. уксуснаго алдегида, т. е. около 65% теоретическаго.

При правильно веденномъ процессѣ уплотненія алдоль перегоняется совершенно спокойно и въ колбѣ остается немного смолистаго остатка; при полученіи же, вслѣдствіе недостаточнаго охлажденія при конденсаціи, высшихъ продуктовъ—перегонка протекаетъ бурно, въ колбѣ остается много смолистаго остатка и выходъ кротоноваго алдегида значительно понижается.

каетъ слишкомъ бурно, чѣмъ обусловливается увеличенiе количества побочныхъ продуктовъ и уменьшенiе выхода оксиэфира. Реакцiя начинается черезъ нѣсколько минутъ послѣ сливанiя на цинкъ; смѣсь слегка желтѣетъ и загустѣваетъ. Часовъ черезъ двадцать прекращается охлажденiе и смѣсь оставляется при комнатной температурѣ до полнаго загустѣванiя, которое наступаетъ, обыкновенно, на третiй—четвертый день.

Даже слабое нагрѣванiе прореагировавшей смѣси уменьшаетъ выходъ оксиэфира.

Реакцiя велась обыкновенно въ атмосферѣ углекислоты; но оказывается, что и безъ этой предосторожности замѣтнаго окисленiя кротоноваго алдегида не происходитъ.

Полученный цинкбромалкоголятъ оксиэфира очень непроченъ, поэтому для полнаго его разложенiя удобнѣе дѣйствовать не водой, а просто растворить его въ водномъ эфирѣ. Выдѣлившаяся въ большомъ количествѣ гидроокись цинка растворяется въ очень слабой сѣрной кислотѣ, а эфирная вытяжка промывается водой до полнаго удаленiя бромистаго цинка и просушивается на хлористомъ кальцiи. Полученный послѣ отгонки эфира продуктъ реакцiи—сырой оксиэфиръ—представляетъ довольно густую жидкость, обыкновенно сильно окрашенную.

I.

Дѣйствiе цинка на смѣсь кротоноваго алдегида и бромуксуснаго эфира. (Синтезъ β-оксигидросорбиновой и сорбиновой кислотъ) [1].

При нормальномъ теченiи этой реакцiи, цинкбромалкоголятъ оксиэфира застываетъ въ сплошную массу желтоватыхъ бородавчатыхъ кристалловъ; при слишкомъ же бурномъ — почти въ твердую, бурую массу.

Послѣ разложенiя получается желтая густоватая жидкость. Выходъ сырого продукта—около 81% теоретическаго.

При непосредственномъ обмыливанiи полученнаго сырого продукта кипяченiемъ съ 20%-мъ растворомъ ѣдкаго барита, получается кристаллическая кислота съ т. пл. 134°, вполнѣ тождественная съ сорбиновой кислотой.

Къ подобному же результату приводитъ и обмыливанiе сырого продукта, предварительно отогнаннаго до 180° для удаленiя не вошедшаго въ реакцiю бромэфира, а также и обмыливанiе среднихъ

---

[1]) Было доложено на XI съѣздѣ русскихъ естествоиспытателей и врачей.

фракцій: 170°—195° и 210°—235°, полученныхъ перегонкой этого продукта при обыкновенномъ давленіи. При этихъ перегонкахъ, равно какъ и при перегонкѣ при 20—30 мм., наблюдается ясное разложеніе.

Полученіе сорбиновой кислоты вмѣсто ожидаемой β-оксигидросорбиновой указывало на то, что, вѣроятно, въ условіяхъ предыдущихъ опытовъ происходитъ отпаденіе частицы воды.

Поэтому, для полученія оксикислоты, надо было избрать другой путь, исключающій возможность распаденія оксиэфира, т. е. предварительно получить чистый оксиэфиръ перегонкой сырого продукта въ возможно разрѣженномъ пространствѣ и затѣмъ обмыливать его слабыми растворами щелочей безъ нагрѣванія.

Предположеніе это оправдалось, такъ какъ въ такихъ условіяхъ удалось получить какъ оксиэфиръ, такъ и оксикислоту.

Полученіе оксиэфира.

Сырой продуктъ реакціи фракціонировался въ разрѣженномъ пространствѣ при 2—2½ мм. давленія [1]).

Изъ 49 гр. получены слѣдующія фракціи:

1)	40° — 100°	— 2 гр.	
2)	100°	— 18,3 »	28,4 гр
3)	100° — 105°	— 4,1 »	
4)	105° — 110°	— 6 »	
5)	выше 110°	— 18,6 »	

Фракцій (2, 3 и 4), кипящихъ въ предѣлахъ 100°—110°, получается 28,4 гр., что составляетъ 47% теоретическаго количества.

При вторичной перегонкѣ этихъ среднихъ фракцій выдѣлено 22 гр., т. е. 37% теоретическаго количества, продукта съ т. кип. 100° при 2 мм.

Продуктъ этотъ трудно сгораетъ и удовлетворительные результаты анализа получены только при сожженіи съ хромовокислымъ свинцомъ.

1) 0,2749 гр. эфира дали 0,6100 гр. CO_2 и 0,2214 гр. H_2O

2) 0,2370 » » » 0,5290 » » » 0,1932 » »

	Найдено I	II	Среднее	Вычисл. для $C_8H_{14}O_3$
C	60,52%	60,71%	60,71%	60,77%
H	8,95%	9,07%	9,01%	8,86%

---

[1]) Разрѣженіе достигалось ртутнымъ насосомъ Кальбаума, принадлежащимъ Кіевскому Политехническому Институту. Пользуюсь случаемъ и приношу благодарность лаборанту этого института П. С. Григоровичу за тѣ указанія и, вообще, за его любезное содѣйствіе, которыми я пользовался при работѣ съ этимъ насосомъ.

Оксиэфиръ—довольно подвижная жидкость съ пріятнымъ фруктовымъ запахомъ; при стояніи слегка желтѣетъ; въ эфирѣ и спиртѣ, а также бензолѣ—легко растворимъ, въ водѣ—нерастворимъ.

Опредѣленіе частичнаго вѣса.

1) По депрессіи температуры замерзанія бензольнаго раствора въ приборѣ Бекмана:

Навѣска	Нав. раствор.	Пониж. темп. замерз.	Найдено	Вычисл. для $C_8H_{14}O_3$
0,3927 гр.	22,03 гр.	0,555°	$M=160,5$	$M=158$

2) По повышенію температуры кипѣнія эфирнаго раствора въ эбуліоскопѣ Ландсбергера:

	Навѣска	Нав. раствор.	Повыш. темп. кп.	Найдено	Среднее
1)	0,2935 гр.	17,71 гр.	0,225°	$M=159,9$	$M=160,05$
2)	0,7007 »	18,8 »	0,515°	$M=160,2$	

Удѣльный вѣсъ оксиэфира былъ опредѣленъ въ пикнометрѣ Менделѣева при различныхъ температурахъ и вычислялся по формулѣ

$$d_4^t = \frac{m}{v}(Q - \lambda) + \lambda$$

$$d_4^{19,62} = 1,01761$$

$$d_4^{22,2} = 1,01534$$

$$d_4^{22,8} = 1,01316$$

$$d_4^{25} = 1,01268$$

$$d_4^{26,8} = 1,01098$$

$$d_4^{27,9} = 1,00788$$

Показатель преломленія опредѣлялся рефрактометромъ Пульфриха, а эквивалентъ рефракціи вычислялся по формулѣ Лорентца

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{M}{d}$$

$t° = 19,62°$; $\alpha = 45°39'$; $n = 1,44846$; $M_D = 41,8858$.

Эквивалентъ рефракціи, вычисленный для эмпирической формулы оксиэфира — $C_8H_{14}O_3$ равняется 40,706. Разница въ 1,1798 между вычисленнымъ теоретически и найденнымъ изъ опыта эквивалентомъ рефракціи доказываетъ, что въ молекулѣ оксиэфира, дѣйствительно, находится одна двойная связь.

Полученіе оксикислоты.

Чистый оксиэфиръ (съ т. кип. 100° при 2 мм.) обмыливается очень легко: пятиминутное взбалтываніе съ 20%-мъ растворомъ

ѣдкаго барита при обыкновенной температурѣ, или нѣсколькочасовое кипяченіе съ водой обмыливаетъ его нацѣло.

Полученная послѣ разложенія баріевой соли кислота—довольно густое масло съ характернымъ дегтярнымъ запахомъ, легко растворима въ эфирѣ и спиртѣ, нерастворима въ водѣ и петролейномъ эфирѣ.

При опредѣленіи эквивалента титрованнымъ растворомъ KOH $\left(\frac{1}{20,904}\text{ норм.}\right)$ найдено:

1) 0,2227 гр. кислоты потребовали для нейтрализаціи 35,7 к. с.
2) 0,1877 » » » 29,9 »

	Найдено	Среднее	Вычисл. для $C_6H_{10}O_3$
1)	130,4	130,8	130
2)	131,2		

Сожиганіе оксикислоты съ хромовокислымъ свинцомъ [1]):

0,2306 гр. кислоты дали 0,0467 гр. CO_2 и 0,1611 гр. H_2O

	Найдено	Вычисл. для $C_6H_{10}O_3$
C	55,12%	55,38%
H	7,77%	7,69%

Баріевая соль получалась при кипяченіи оксиэфира съ соотвѣтствующимъ карбонатомъ, или-же, — при обмыливаніи оксиэфира ѣдкимъ баритомъ, избытокъ котораго осаждался углекислотой; послѣ сильнаго сгущенія раствора, соль выпадаетъ кристаллическими пленками. Въ растворѣ соль обладаетъ шафраннымъ запахомъ, характернымъ для щелочно-земельныхъ солей какъ этой оксикислоты, такъ и ея гомологовъ.

0,2306 гр. возд. сух. соли при высушив. до 125° потеряли всего 0,0005 гр. H_2O; слѣдовательно, кристаллизаціонной воды соль не содержитъ.

1) 0,2351 гр. соли при сожиганіи съ H_2SO_4 дали 0,1383 $BaSO_4$
2) 0,2278 » » » » » » 0,1340 »

	Найдено	Среднее	Вычислено для $(C_6H_9O_3)_2Ba$
1)	Ba 34,62%	34,62%	34,68%
2)	Ba 34,63%		

Вышеприведенныя аналитическія данныя не оставляютъ сомнѣнія въ томъ, что составъ полученной маслообразной кислоты выражается формулой $C_6H_{10}O_3$; формула-же строенія, вытекающая изъ самаго синтеза, такова:

$$CH_3-CH=CH-CH(OH)-CH_2-COOH,$$

т. е. это—β-оксигидросорбиновая кислота.

---

[1]) Сожиганіе оксикислоты съ окисью мѣди, подобно оксиэфиру, не бываетъ полнымъ и не даетъ удовлетворительныхъ результатовъ.

Переходъ отъ β-оксигидросорбиновой кислоты къ сорбиновой.

Уже первоначальныя неудачныя попытки полученія оксикислоты доказываютъ ея неустойчивость и легкость, съ которой она теряетъ частицу воды; условія, въ которыхъ происходитъ это распаденіе, и переходъ въ болѣе непредѣльную сорбиновую кислоту весьма разнообразны.

1) Оксиэфиръ съ темп. кип. 100° при 2 мм. при обыкновенномъ давленіи перегоняется съ замѣтнымъ разложеніемъ и въ широкихъ предѣлахъ 200°—216°; перегонъ мутный, съ капельками воды; доказано и выдѣленіе углекислоты. При обмыливаніи перегона 20%-ымъ растворомъ ѣдкаго барита безъ нагрѣванія получается кристаллическая кислота (выходъ около 60% теоретическаго)[1])

2) При обмыливаніи оксиэфира кипяченіемъ его съ 30%-ымъ баритомъ въ теченіе двухъ часовъ получается кристаллическая кислота (около 95% теоретическаго).

3) Двухчасовое кипяченіе оксиэфира съ 10%-ымъ растворомъ ѣдкаго натра приводитъ къ тому же результату.

4) Послѣ двухчасового кипяченія оксикислоты съ 10,19%-ой сѣрной кислотой (уд. в. 1,07) въ колбѣ, при охлажденіи, выпадаютъ длинные игольчатые кристаллы. При кипяченіи выдѣляется также углекислота. (Кристаллической кислоты получается около 70% теоретическаго).

5) Нагрѣваніе оксикислоты въ запаянной трубкѣ съ 3%-ой сѣрной кислотой, при 100°, въ теченіе восьми часовъ даетъ около того же количества кристаллической кислоты, которая выпадаетъ въ прозрачныхъ длинныхъ иголкахъ по охлажденіи трубки. Выдѣленіе углекислоты обусловливаетъ давленіе въ трубкахъ [2]).

6) При двухсуточномъ кипяченіи оксикислоты съ водой, получается кристаллическая кислота, пропитанная масломъ (кристаллической кислоты около 50% теоретическаго).

7) При восьмичасовомъ нагрѣваніи оксикислоты съ 3%-ой сѣрной кислотой въ запаянной трубкѣ при 60° — 70°, кристаллической кислоты не образуется.

---

[1]) Въ этомъ опытѣ, какъ и въ послѣдующихъ, выходъ кристаллической кислоты вычисленъ относительно количества взятой оксикислоты или оксиэфира.

[2]) При нагрѣваніи оксикислоты съ сѣрной кислотой кромѣ кристаллической кислоты образуется еще летучій непредѣльный углеводородъ, дающій кристаллическій бромюръ. Ни углеводородъ, ни бромюръ пока не изслѣдованы.

Отдѣленіе кристаллической кислоты отъ оставшейся неизмѣненной оксикислоты удобнѣе всего достигается при помощи петролейнаго эфира, въ которомъ послѣдняя нерастворима, а кристаллическая кислота растворяется при кипяченіи.

При каждомъ изъ шести первыхъ опытовъ, приведшихъ къ образованію кристаллической кислоты, были опредѣлены—температура ея плавленія и эквивалентъ, которые доказали, что полученная кристаллическая кислота—дѣйствительно сорбиновая.

Опредѣленіе эквивалента при седьмомъ опытѣ показало, что кислота осталась неизмѣненной β-оксигидросорбиновой, т. е., въ этихъ условіяхъ, слѣдовательно, отпаденіе воды не происходитъ.

Въ предыдущихъ опытахъ выходы сорбиновой кислоты отнесены къ количеству взятой оксикислоты или оксиэфира, а такъ какъ выходы этихъ послѣднихъ (аналитически чистыхъ) составляютъ около 37°/₀ теоретическаго количества, то, слѣдовательно, выходъ сорбиновой кислоты, при наиболѣе благопріятныхъ условіяхъ (2-й и 3-ій опытъ), — 35°/₀ полнаго теоретическаго количества.

Сравнивая выходъ кристалической кислоты при приведенныхъ опытахъ, видимъ, что самыя благопріятныя въ этомъ отношеніи условія опыта 2-го и 3-го, при которыхъ выходъ ея наибольшій; поэтому для полученія сорбиновой кислоты обыкновенно примѣнялось или обмыливаніе оксиэфира баритомъ, или же кипяченіе самой оксикислоты съ нимъ же.

Полученная по разложеніи баріевой соли кислота, послѣ нѣсколькихъ кристаллизацій изъ горячей воды, плавилась въ капиллярѣ при 134°. Она очень трудно растворима въ водѣ, даже въ горячей, и при охлажденіи воднаго раствора сейчасъ же выпадаетъ длинными волокнами, очень похожими на стеклянную вату.

Въ петролейномъ эфирѣ растворяется также только при кипяченіи. Въ спиртѣ растворяется очень легко; при медленномъ испареніи спирто-воднаго раствора кристаллизуется въ хорошо образованныхъ иглахъ.

Летуча съ водянымъ паромъ.

При опредѣленіи эквивилента титрованнымъ растворомъ KOH $\left(\frac{1}{20,722}\text{ норм.}\right)$ найдено:

1) 0,1078 гр. кислоты потребовали для нейтрализаціи 19,65 к. с.
2) 0,1044 » » » » 19,1 »

Найдено	Среднее	Вычислено для $C_6H_8O_2$
1) 113,68 2) 113,3	113,5	112

Сожиганіе съ хромовокислымъ свинцомъ:

0,2302 гр. кислоты дали 0,5412 гр. CO_2 и 0,1494 гр. H_2O

	Найдено	Вычислено для $C_6H_8O_2$
C	64,12%	64,29%
H	7,21%	7,14%

Соли кислоты.

Каліевая соль получалась насыщеніемъ спиртового раствора кислоты ѣдкимъ кали (индикаторъ фенолфталеинъ); кристаллизуется въ блестящихъ чешуйкахъ, очень легко растворимыхъ въ водѣ и спиртѣ.

0,2239 гр. соли, высуш. при 150°, при сжиг. съ H_2SO_4 дали 0,1271 гр. K_2SO_4

	Найдено	Вычислено для $C_6H_7O_2.K$
K	25,95%	26%

0,2233 гр. воздушносухой соли потеряли при высушив. до 150° 0,0094 гр. H_2O

	Найдено	Вычислено для $C_6H_7O_2K+{}^1/_2H_2O$
H_2O	4,03%	5,6%

Кристаллизаціонной воды нѣтъ, а много гигроскопической.

Баріевая соль получалась или при кипяченіи воднаго раствора кислоты съ карбонатомъ, или насыщеніемъ его ѣдкимъ баритомъ. Кристаллизуется въ бѣлыхъ матовыхъ бородавкахъ, легко растворимыхъ въ водѣ, въ спиртѣ же нерастворимыхъ.

0,1888 гр. соли высуш. при 125° при сжиганіи съ H_2SO_4 дали 0,1221 гр. $BaSO_4$

	Найдено	Вычисл. для $(C_6H_7O_2)Ba$
Ba	38,08%	38,16%

0,1891 гр. воздушносухой соли потеряли при 125°—0,00003 гр.

Кристаллизаціонной воды въ соли не содержится.

Вся сумма полученныхъ данныхъ доказываетъ, что кристаллическая кислота есть непредѣльная кислота формулы $C_6H_8O_2$; полученіе же ея изъ β-оксигидросорбиновой кислоты говоритъ за то, что это—сорбиновая кислота

$$CH_3—CH{=}CH—CH{=}CH—COOH.$$

Изъ органическаго отдѣленія химической лабораторіи Университета Св. Владиміра.

Синтезъ кислотъ β-оксигидросорбиноваго и сорбиноваго ряда.

(*Статья вторая*) [1]).

В. Яворскаго.

Дѣйствіе цинка на смѣсь кротоноваго алдегида и бромпропіоноваго эфира.

(Синтезъ α-метил-β-оксигидросорбиновой и α-метилсорбиновой кислотъ).

Эта смѣсь реагируетъ особенно энергично, поэтому необходимо самое тщательное охлажденіе; въ противномъ случаѣ, при фракціонировкѣ оксиэфира получается много смолистаго остатка. Цинкбромалкоголятъ оксиэфира застываетъ въ совершенно неподвижную бурую массу уже на второй день.

Послѣ разложенія получается коричневая густоватая жидкость. Выходъ сырого продукта около 80% теоретическаго.

Полученіе оксиэфира. Сырой продуктъ реакціи фракціонировался въ разрѣженномъ пространствѣ при 15 мм. давленія.

Изъ 80 гр. его получены фракціи:

1) 40°—110°	14,4 гр.	
2) 110°—112°	22,9 »	34,8 гр.
3) 112°—122°	11,9 »	
4) 122°—130°	4,5 »	
	53,7 гр.	
Осталось въ колбѣ	26,3 гр.	

Среднихъ фракцій (2 и 3), кипящихъ въ предѣлахъ 110°—122°, получено 34,8 гр., что составляетъ 35% теоретическаго выхода оксиэфира.

При вторичной перегонкѣ этихъ фракцій, выдѣлено 30 гр. (около 32%) продукта съ т. кип. 110°—112° при 15 мм. Это—довольно подвижная безцвѣтная жидкость, съ пріятнымъ фруктовымъ запахомъ. Растворимость — подобна растворимости предыдущаго гомолога.

---

[1]) См. статью первую. Ж. Р. Х. О. 35. 264.

Полученіе оксикислоты. Чистый оксиэфиръ обмыливается нацѣло взбалтываніемъ его въ теченіе нѣсколькихъ минутъ, при обыкновенной температурѣ, съ 20%-мъ растворомъ ѣдкаго барита.

Послѣ разложенія баріевой соли получается маслообразная кислота съ запахомъ, похожимъ на β-оксигидросорбиновую; легко растворима въ эфирѣ и спиртѣ, нерастворима въ водѣ и петролейномъ эфирѣ.

Выходъ кислоты (аналитически чистой) около 35% теоретическаго.

При опредѣленіи эквивалента титрованнымъ растворомъ КОН $\left(\frac{1}{10,40}\text{ норм.}\right)$ найдено:

1) 0,3288 гр. кислоты потребовали для нейтрализаціи 23,5 к. с.
2) 0,2004 » » » » » 14,4 »

Найдено	Среднее	Вычисл. для $C_7H_{12}O_3$
1) 145,5	145,1	144
2) 144,7		

Соли оксикислоты. Каліевая соль получалась насыщеніемъ спиртового раствора кислоты ѣдкимъ кали (индикаторъ фенолфталеинъ). При сильномъ сгущеніи раствора выпадаетъ въ лучевидныхъ пленкахъ; очень легко растворима въ водѣ и спиртѣ.

0,3920 гр. соли высуш. при 125° при сжиганіи съ H_2SO_4 дали 0,1887 гр. K_2SO_4

Найдено	Вычисл. для $C_7H_{11}O_3K$
K 21,60%	21,43%

0,4533 гр. воздушносухой соли при высуш. до 125° потеряли 0,0613 гр. H_2O

Найдено	Вычисл. для $C_7H_{11}O_3K+1^1/_2H_2O$
H_2O 13,52%	12,92%

Баріевая соль получалась кипяченіемъ оксикислоты съ карбонатомъ барія или при обмыливаніи оксиэфира ѣдкимъ баритомъ, при чемъ избытокъ барита осаждался углекислотой. Послѣ сильнаго сгущенія раствора, соль выпадаетъ бѣлыми бородавками, плавящимися при кипяченіи подъ водой. Очень легко растворима въ водѣ.

1) 0,3288 гр. соли высуш. при 125° при сжиганіи съ H_2SO_4 дали 0,1794 гр. $BaSO_4$
2) 0,4380 » » » » — » » » » » 0,2418 » »

Найдено	Среднее	Вычисл. для $(C_7H_{11}O_3)_2Ba$
1) Ba 32,12%	32,30%	32,39%
2) Ba 32,49%		

0,3768 гр. воздуш. сухой соли при высушив. при 125° потеряли 0,0480 гр. H_2O

Найдено	Вычисл. для $(C_7H_{11}O_3)_2Ba+3^1/_2H_2O$
H_2O 12,74%	12,96%

Остальныя соли получены обмѣннымъ разложеніемъ каліевой соли оксикислоты съ солями соотвѣтствующихъ металловъ. Серебря-

ная соль—бѣлый творожистый осадокъ; при нагрѣваніи разлагается; по отношенію къ свѣту довольно устойчивъ. Желѣзная соль—желтый творожистый осадокъ.

Никкелевая соль—зеленый порошокъ. Свинцовая соль: при долгомъ стояніи раствора каліевой соли оксикислоты съ уксуснокислымъ свинцомъ, выпадаетъ бѣлый порошкообразный осадокъ.

Ртутная соль окисная. При прибавленіи къ раствору каліевой соли оксикислоты раствора сулемы сразу выпадаютъ прекрасно образованные игольчатые кристаллы.

Всѣ эти соли въ водѣ нерастворимы; соли же натрія, аммонія, марганца и кобальта—легко растворимы.

Приведенныя аналитическія данныя доказываютъ, что полученная маслообразная кислота имѣетъ составъ $C_7H_{12}O_3$; строеніе же ея, вытекающее изъ самаго синтеза, не оставляетъ сомнѣнія въ томъ, что она принадлежитъ къ β-оксигидросорбиновому ряду, а именно есть α-метил-β-оксигидросорбиновая кислота

$$CH_3—CH=CH—CH(OH)—CH.CH_3—COOH.$$

Переходъ отъ α-метил-β-оксигидросорбиновой кислоты къ α-метилсорбиновой.

α-Метил-β-оксигидросорбиновая кислота гораздо устойчивѣе своего предыдущаго гомолога и въ условіяхъ, при которыхъ послѣдняя теряетъ частицу воды, она остается неизмѣненной.

1) При восьмичасовомъ кипяченіи оксиэфира съ концентрированнымъ растворомъ ѣдкаго барита, оксикислота не измѣняется и возвращается нацѣло.

2) Трехчасовое кипяченіе оксикислоты, равно какъ и нагрѣваніе ея въ теченіе 7 часовъ, при 150°, въ запаянной трубкѣ, съ 20%-ымъ растворомъ ѣдкаго натра не измѣняетъ оксикислоты.

3) Кипяченіе оксикислоты въ теченіе 8 часовъ съ ѣдкимъ натромъ (1 : 1) въ мѣдной колбѣ — приводитъ къ образованію лишь слѣдовъ кристаллической кислоты.

4) Чистый оксиэфиръ съ темп. кип. 110° — 112° при 15 мм. нагрѣвался самъ по себѣ въ запаянной трубкѣ въ теченіе 2-хъ часовъ при 220°—230°. При вскрытіи трубки, давленія нѣтъ. Послѣ обмыливанія этого эфира, кислота получается маслообразная, со слѣдами кристаллической.

5) При двухчасовомъ кипяченіи оксикислоты съ 12%-ой (уд. в. 1,085) сѣрной кислотой, получается немного кристаллической кислоты.

6) Нагрѣваніе оксикислоты въ запаянной трубкѣ въ теченіе 14 часовъ при 170°—180° съ 20%-нымъ растворомъ ѣдкаго натра, ведетъ къ полному измѣненію оксикислоты; кристаллической оксикислоты получается около 95% теоретическаго количества [1]).

7) Трехчасовое кипяченіе оксикислоты съ 20%-ой сѣрной кислотой ведетъ къ полученію кристаллической кислоты въ количествѣ около 70% теоретическаго. Кислота выпадаетъ, по охлажденіи колбы, длинными прозрачными игольчатыми кристаллами. При кипяченіи выдѣляется углекислота и летучій углеводородъ, дающій кристаллическій бромюръ; ни тотъ, ни другой пока еще не изслѣдованы.

8) Оксиэфиръ съ темп. кип. 110°—112° (15 мм.) при обыкновенномъ давленіи перегоняется съ яснымъ разложеніемъ (выдѣленіе углекислоты и воды) въ предѣлахъ 216°—225°. Послѣ обмыливанія перегона получается кристаллическая кислота (выходъ около 30% теоретическаго).

Отдѣленіе кристаллической кислоты отъ оставшейся неизмѣненной оксикислоты достигается, какъ и при сорбиновой кислотѣ, при помощи петролейнаго эфира.

Изъ сравненія результатовъ приведенныхъ опытовъ видно, что оксикислота претерпѣваетъ измѣненіе почти нацѣло лишь при условіяхъ послѣднихъ трехъ опытовъ, при чемъ и здѣсь, какъ при предыдущемъ ея гомологѣ, самый большой выходъ (почти теоретическій) кристаллической кислоты получается при дѣйствіи на оксикислоту щелочей. Но нагрѣваніе со щелочью въ запаянныхъ трубкахъ имѣетъ нѣкоторыя неудобства (трубки часто не выдерживаютъ продолжительнаго нагрѣванія), а потому для полученія кристаллической кислоты обыкновенно примѣнялся седьмой способъ— кипяченіе въ теченіе трехъ часовъ съ 20%-ой сѣрной кислотой; выходъ при этомъ кристаллической кислоты, какъ уже сказано, около 70% теоретическаго (разсчитывая на количество взятой оксикислоты).

Извлеченная эфиромъ изъ раствора въ сѣрной кислотѣ кристаллическая кислота, послѣ нѣсколькихъ кристаллизацій изъ горячей воды, плавится въ капиллярѣ при 90°—92°.

Она легко растворима въ эфирѣ, спиртѣ и бензолѣ, трудно въ водѣ и петролейномъ эфирѣ; при охлажденіи горячаго воднаго раствора сейчасъ же выпадаетъ, подобно сорбиновой кислотѣ, ватооб-

---

[1]) Въ этомъ и въ послѣдующихъ опытахъ выходъ кристаллической кислоты разсчитанъ на взятое количество оксикислоты или оксиэфира.

разной массой; при медленномъ же испареніи спиртоводнаго раствора кристаллизуется въ тонкихъ иглахъ.

Кристаллы эти при продолжительномъ стояніи, даже въ эксикаторѣ, начинаютъ липнуть, затѣмъ постепенно теряютъ свою форму и превращаются въ общую, крайне клейкую массу, которая, при дальнѣйшемъ храненіи, расплывается въ желтое густое тягучее масло.

Попутно съ этимъ измѣненіемъ расширяются и понижаются предѣлы температуры плавленія кристаллической кислоты, точное опредѣленіе которыхъ затруднительно.

При опредѣленіи эквивалента кристаллической кислоты титрованнымъ растворомъ KHO $\left(\frac{1}{10{,}40}\right)$ норм. найдено:

1) 0,1056 гр. кислоты потребовали для нейтрализаціи 8,8 к. с.
2) 0,1647 » « » » » 13,55 » »

Найдено	Среднее	Вычисл. для $C_7H_{10}O_2$
1) 124,8	125,6	126
2) 126,4		

Соли кислоты. Мѣдная соль получалась обмѣннымъ разложеніемъ каліевой соли кислоты съ мѣднымъ купоросомъ; зеленый порошокъ, немного растворимый въ горячей водѣ; при высушиваніи около 100° начинаетъ разлагаться.

0,0978 гр. воздушно-сухой соли при сжиганіи съ NH_4NO_3 дали 0,0250 гр. CuO.

Найдено	Вычисл. для $(C_7H_9O_2)_2Cu$
Cu 20,45%	20,38%

Серебряная соль выдѣляется крупнымъ бѣлымъ порошкомъ при прибавленіи къ раствору каліевой соли кислоты азотнокислаго серебра.

По отношенію къ свѣту довольно устойчива; при нагрѣваніи около 100° разлагается.

0,0887 гр. воздушно сухой соли при сжиганіи дали 0,0410 гр. Ag.

Найдено	Вычисл. для $C_7H_9O_2Ag$
Ag 46,23%	46,35%

Остальныя соли кислоты получены также обмѣннымъ разложеніемъ каліевой соли кислоты съ солями соотвѣтствующихъ металловъ.

Платиновая соль—желтоватый порошокъ, плавящійся и разлагающійся при 100°. Никкелевая соль—зеленый хлопчатый осадокъ.

Желѣзная соль—творожистый желтый осадокъ.

Свинцовая соль. При долгомъ стояніи растворовъ каліевой соли съ уксуснокислымъ свинцомъ образуются бѣлыя бородавки.

Марганцевая соль. При продолжительномъ стояніи растворовъ каліевой соли съ сѣрнокислымъ марганцемъ выпадаютъ хорошо образованныя прозрачныя вѣточки.

Цинковая соль — бѣлый порошокъ. Ртутная соль (окисная)—игольчатыя бородавки.

Баріевая соль получалась кипяченіемъ раствора кислоты съ карбонатомъ или насыщеніемъ его ѣдкимъ баритомъ. При сильномъ выпариваніи появляются жилатинообразныя пленки.

Соли натрія, калія, аммонія, кальція, барія и магнія легко растворимы въ водѣ. Изъ солей тяжелыхъ металловъ растворима одна кобальтовая.

Приведенныя аналитическія данныя, равно какъ и полученіе кристаллической кислоты изъ α-метил-β-оксигидросорбиновой, доказываютъ, что изслѣдуемая кислота, при составѣ $C_7H_{10}O_2$, является слѣдующимъ гомологомъ сорбиновой кислоты — именно — α-метилсорбиновой

$$CH_3{-}CH = CH{-}CH = C.CH_3{-}COOH$$

Дѣйствіе цинка на смѣсь кротоноваго алдегида и нормальнаго α-броммаслянаго эфира.

(Синтезъ α-этил-β-оксигидросорбиновой и α-этилсорбиновой кислоты).

Теченіе этой реакціи значительно менѣе энергично, чѣмъ при предыдущей смѣси. Цинкбромалкоголятъ оксиэфира совершенно загустѣваетъ лишь на третій день. Послѣ разложенія получается слабоокрашенная густоватая жидкость. Выходъ сырого продукта теоретическій.

Полученіе оксиэфира. Сырой продуктъ фракціонировался въ разрѣженномъ пространствѣ при 15 мм. давленія.

Изъ 55 гр. его получены фракціи:

1)	до 90°	8,9 гр.	
2)	90°—120°	6,7 »	25,5 гр. (2–4)
3)	121°—125°	9,1 »	
4)	125°—130°	16,4 »	
5)	130°—144°	2,9 »	
		44 гр.	
	Осталось въ колбѣ	11 гр.	

Среднихъ фракцій (2, 3 и 4), кипящихъ въ предѣлахъ 90°—130°, получено 25,5 гр., т. е. около 50% теоретическаго.

При вторичной перегонкѣ среднихъ фракцій выдѣлено 19 гр. (около 37% теоретическаго) продукта съ темп. кип. 128°—130° при 15 мм. Полученный оксиэфиръ нѣсколько менѣе подвиженъ, нежели предыдущіе гомологи, запахъ же и растворимость такіе же, какъ и у нихъ.

Полученіе оксикислоты Чистый оксиэфиръ, послѣ нѣсколькоминутнаго взбалтыванія, безъ нагрѣванія съ 20%-ымъ растворомъ ѣдкаго барита обмыливается нацѣло.

Полученная, послѣ разложенія баріевой соли, оксикислота— довольно густая жидкость съ характернымъ для оксикислотъ этого ряда дегтярнымъ запахомъ; легко растворима въ эфирѣ и спиртѣ, нерастворима въ водѣ и петролейномъ эфирѣ.

При опредѣленіи эквивалента титрованнымъ растворомъ КОН $\left(\frac{1}{10,40}\ \text{норм.}\right)$ найдено:

1) 0,3155 гр. кислоты потребовали для нейтрализаціи 21,0 к. с.
2) 0,3902 » » » 26,0 »

	Найдено	Среднее	Вычисл. для $C_8H_{14}O_3$
1)	156,2	156,1	158
2)	156,07		

Серебряная соль. При сливаніи растворовъ каліевой соли кислоты съ азотнокислымъ серебромъ, выпадаетъ бѣлый творожистый осадокъ, довольно легко разлагающійся отъ свѣта и нагрѣванія.

0,2001 гр. воздушно сухой соли при сжиг. дали 0,0812 гр. Ag.

	Найдено	Вычисл. для $C_8H_{13}O_3Ag$
Ag	40,58%	40,76%

Переходъ отъ α-этил-β-оксигидросорбиновой кислоты къ α-сорбиновой. Условія отпаденія воды при α-β-оксигидросорбиновой кислотѣ подробно не изслѣдованы; доказано лишь, что продолжительное кипяченіе съ крѣпкими растворами ѣдкихъ щелочей ея не измѣняетъ.

Многочасовое-же (16 ч. — 18 ч.) нагрѣваніе въ запаянной трубкѣ при 180° — 190° съ 20%-ымъ растворомъ ѣдкаго натра превращаетъ ее почти нацѣло въ кристаллическую кислоту.

Для полученія α-этилсорбиновой кислоты я пользовался, какъ и при предыдущемъ гомологѣ, 2—3 часовымъ кипяченіемъ оксикислоты съ 20%-ой сѣрной кислотой; при охлажденіи уже въ колбѣ выпадаютъ игольчатые кристаллы. Выходъ кристаллической кислоты и здѣсь около 70% (разсчитывая на количество оксикислоты).

При кипяченіи выдѣляются углекислота и летучій непредѣльный углеводородъ, дающій кристаллическій бромюръ.

Извлеченная эфиромъ кристаллическая кислота, послѣ нѣсколькихъ кристаллизацій изъ горячей воды, плавится въ капиллярѣ при 75°—77°.

Она легко растворима въ эфирѣ и спиртѣ, очень трудно въ водѣ; при быстромъ охлажденіи горячаго воднаго раствора выпа-

даетъ, аналогично своимъ предыдущимъ гомологамъ, бѣлой ватообразной массой; при медленномъ испареніи спиртоводнаго раствора получаются бѣлые, тонкіе, игольчатые кристаллы.

При храненіи кислота эта претерпѣваетъ измѣненія, тождественныя съ измѣненіями предыдущаго гомолога.

При опредѣленіи эквивалента титрованнымъ растворомъ КОН $\left(\frac{1}{10{,}40}\text{ норм.}\right)$ найдено:

1) 0,0874 гр. кислоты потребовали для нейтрализаціи 6,4 к. с.
2) 0,2004 » » » » » 14,7 »

	Найдено	Среднее	Вычисл. для $C_8H_{12}O_2$
1)	142	141,85	140
2)	141,7		

Соли кислоты. Серебряная соль. При сливаніи воднаго раствора каліевой соли кислоты съ азотнокислымъ серебромъ выпадаетъ бѣлый порошкообразный осадокъ, не разлагающійся на свѣтѣ и нерастворимый въ водѣ.

0,0754 гр. воздуш. сухой соли при сжиганіи дали 0,0330 гр. Ag

	Найдено	Вычисл. для $C_8H_{11}O_2Ag$
Ag	43,76%	43,72%

Мѣдная соль. При обмѣнномъ разложеніи каліевой соли съ мѣднымъ купоросомъ выпадаетъ зеленый порошокъ, нерастворимый въ водѣ.

0,1910 гр. воздушно сухой соли при сжиганія съ NH_4NO_3 дали 0,0444 гр. CuO.

	Найдено.	Вычисл. для $(C_8H_{11}O_2)_2Cu$
Cu	18,59%	18,72%

Вся сумма приведенныхъ данныхъ доказываетъ, что полученная, при послѣднемъ синтезѣ, маслообразная кислота есть оксикислота, составъ которой выражается эмпирической формулой — $C_8H_{14}O_3$, а строеніе

$$CH_3 - CH = CH - CH(OH) - CH.C_2H_5 - COOH,$$

т. е., что это есть α-этил-β-оксигидросорбиновая кислота; кристаллическая-же кислота, образующаяся изъ оксикислоты отнятіемъ частицы воды, есть αβ—γδ непредѣльная кислота состава $C_8H_{12}O_2$ и представляетъ изъ себя третій гомологъ сорбиновой кислоты, а именно — α-этилсорбиновую кислоту

$$CH_3 - CH = CH - CH = C.C_2H_5 - COOH.$$

Изъ органическаго отдѣленія химической лабораторіи Университета Св. Владиміра.

Синтезъ кислотъ β-оксигидросорбиноваго и сорбиноваго ряда.

Статья третья.

В. Яворскаго.

Дѣйствіе цинка на смѣсь кротоноваго алдегида и бромизомаслянаго эфира.

(Синтезъ αα-диметил-β-оксигидросорбиновой кислоты).

Реакція протекаетъ подобно предыдущей [1])

Послѣ разложенія цинкбромалкоголята оксиэфира получается желтоватая малоподвижная жидкость.

Полученіе оксиэфира. Сырой продуктъ фракціонировался въ разрѣженномъ пространствѣ при 17 мм.

Изъ 30,5 гр. получены фракціи:

1)	до 95°	2 гр.	
2)	95° — 118°	3 »	
3)	118° — 120,5°	12,8 »	16,8 гр.
4)	120,5° — 124°	4 »	
5)	126 — 135°	2 »	
		23,8 гр.	

Осталось въ колбѣ 5,6 гр.

Среднихъ фракцій (3 и 4), кипящихъ въ предѣлахъ 118°—124°, получено 16,8 гр. т. е. около 55°/₀ теоретическаго количества эфира.

При вторичной перегонкѣ этихъ среднихъ фракцій выдѣлено 14 гр. (около 47°/₀ теоретическаго) продукта съ темп. кип. 118°—120° при 17 мм. Это довольно подвижная жидкость съ пріятнымъ фруктовымъ запахомъ. Растворимость подобна предыдущимъ гомологамъ. Эфиръ слегка окрашенъ въ желтоватый цвѣтъ, и, даже послѣ третьей перегонки, не удается получить его вполнѣ безцвѣтнымъ.

Полученіе оксикислоты. Полученный оксиэфиръ обмыливается также легко, какъ и его гомологи.

---

[1]) См. статью вторую Ж. Р. Х. О. 35, 277.

Разложеніемъ образовавшейся при этомъ соли получается маслообразная кислота, по запаху и растворимости сходная, вообще, съ оксикислотами этого ряда.

При опредѣленіи эквивалента титрованнымъ растворомъ KOH $\left(\frac{1}{10,40}\right.$ норм.$\left.\right)$ найдено:

1) 0,6079 гр. кислоты потребовали для нейтрализаціи 39,4 к. с.
2) 0,3040 » » » » » 20,4 »

	Найдено	Среднее	Вычисл. для $C_8H_{14}O_3$
1)	160,4	159,25	158
2)	159,08		

Соли кислоты. Каліевая соль получалась насыщеніемъ спиртового растора кислоты ѣдкимъ кали; кристаллизуется она въ блестящихъ листочкахъ, легко растворимыхъ въ водѣ и спиртѣ.

1) 0,2065 гр. соли высуш. при 140° при сжиганіи съ H_2SO_4 дали 0,0898 гр. K_2SO_4
2) 0,1181 » » » » » 0,0514 »

	Найдено	Среднее	Вычисл. для $C_8H_{13}O_3K$
1)	K 19,51%	19,54%	19,89%
2)	» 19,56%		

0,2262 гр. возд. сухой соли при 140° потеряли 0,0197 гр. H_2O

Найдено	Вычисл. для $C_8H_{13}O_3K + H_2O$
H_2O 8,69%	8,41%

Натріевая соль получалась подобно предыдущей соли. Кристаллизуется въ хорошо образованныхъ шестисторонних прозрачныхъ табличкахъ, плавящихся при 110°. Въ водѣ и спиртѣ очень легко растворима.

0,2573 гр. соли высуш. при 145° при сжиг. съ H_2SO_4 дали 0,1001 гр. Na_2SO_4

Найдено	Вычислено для $C_8H_{13}O_3Na$
Na 12,59%	12,78%

0,3874 гр. воздушно сухой соли при 145° потеряли 0,1301 гр. H_2O

Найдено	Вычисл. для $C_8H_{13}O_3Na + 5H_2O$
H_2O 33,59%	33,33%

Серебряная соль. При сливаніи раствора каліевой соли кислоты съ азотнокислымъ серебромъ выпадаетъ бѣлый порошокъ, нерастворимый въ водѣ. При 100° не разлагается.

0,2644 гр. воздушно сухой соли при сжиганіи дали 0,1080 гр. Ag.

Найдено	Вычисл. для $C_8H_{13}O_3Ag$
Ag 40,72%	40,76%

Анализы солей кислоты и величина ея эквивалента доказываютъ, что полученная маслообразная кислота имѣетъ эмпирическую

формулу—$C_8H_{14}O_3$; строеніе же ея, вытекающее изъ самаго синтеза, указываетъ на то, что это $\alpha\alpha$-диметил-β-оксигидросорбиновая кислота

$$CH_3 - CH = CH - CH(OH) - C(CH_3)_2 - COOH.$$

Попытка полученія $\alpha\alpha$-диметилсорбиновой кислоты. Примѣненіе условій, благопріятныхъ для отпаденія элементовъ воды отъ предыдущихъ оксикислотъ, къ изучаемой $\alpha\alpha$-диметил-β-оксигидросорбиновой кислотѣ, которая не имѣетъ въ α-положеніи гидрогенизированнаго углерода, а находящійся въ γ-положеніи водородъ стоитъ у кратно связаннаго углероднаго атома, представляетъ особенный интересъ, такъ какъ до сихъ поръ не изслѣдованъ ни одинъ аналогичный случай.

Въ этомъ направленіи произведены пока лишь слѣдующіе опыты:

1) Оксиэфиръ съ тем. кп. 118°—120° при 17 мм. перегоняется при обыкновенномъ давленіи съ замѣтнымъ разложеніемъ въ предѣлахъ 210°—228°.

Двухкратноперегнанный въ этихъ условіяхъ оксиэфиръ обмыливался при обыкновенной температурѣ 20%-ымъ растворомъ ѣдкаго барита. Послѣ разложенія баріевой соли получается маслообразная кислота (около 80% теоретическаго количества, расчитывая на количество взятаго для перегонки оксиэфира).

При опредѣленіи эквивалента титрованнымъ растворомъ KHO $\left(\frac{1}{10,40}\right)$ норм. найдено:

0,1522 гр. кислоты потребовали для нейтрализаціи 10,0 к. с.

Найдено	Вычислено для $C_8H_{14}O_3$
158,2	158

Каліевая соль — блестящіе листочки, очень легко растворимые въ водѣ и спиртѣ.

0,1970 гр. соли высуш. при 145° при сжиг. съ H_2SO_4 дали 0,0875 гр. K_2SO_4

Найдено	Вычислено для $C_8H_{13}O_3K$
K 19,95%	19,89%

2) Оксикислота нагрѣвалась съ 20%-ымъ растворомъ ѣдкаго натра въ запаянной трубкѣ при 170°—180° въ теченіе 14 часовъ.

Полученная натріевая соль, послѣ второй кристаллизаціи изъ воды, выпадаетъ въ прозрачныхъ шестисторонних табличкахъ, очень легко растворимыхъ въ водѣ и спиртѣ. Плавится при 110°. Выходъ натріевой соли почти теоретическій.

*

0,1687 гр. соли, высушенной до 145°, при сжиг. съ H_2SO_4 дали 0,0647 гр. Na_2SO_4.

Найдено	Вычислено для $C_8H_{13}O_3Na$
Na 12,45%	12,78%

0,2569 гр. возд. сухой соли при высушив. до 145° потеряли 0,0882 гр. H_2O.

Найдено	Вычислено для $C_8H_{13}O_3Na+5H_2O$
H_2O 34,33%	33,33%

3) Послѣ восьмичасового нагрѣванія оксиэфира въ запаянной трубкѣ при 170°—180° съ 20%-ой сѣрной кислотой, надъ кислотой всплываетъ маслообразный слой. При вскрытіи въ трубкѣ обнаружено давленіе, обусловленное выдѣленіемъ, при нагрѣваніи, углекислоты. Всплывшее масло извлекалось эфиромъ и нагрѣвалось непродолжительное время со щелочью; затѣмъ снова извлекалось эфиромъ изъ щелочнаго раствора и, послѣ высушиванія, перегонялось въ широкихъ предѣлахъ 160° — 180°. Полученный продуктъ, предполагаемый углеводородъ, пока еще не изслѣдованъ.

Аналитическія данныя и свойства солей, полученныхъ при первыхъ двухъ опытахъ, не оставляютъ сомнѣнія въ томъ, что это есть соли αα-диметил-β-оксигидросорбиновой кислоты; а слѣдовательно,—что кислота эта, въ условіяхъ этихъ опытовъ, не теряетъ элементовъ воды, а остается неизмѣненной.

Въ условіяхъ же третьяго опыта она претерпѣваетъ болѣе глубокое измѣненіе и распадается на соединенія съ меньшимъ содержаніемъ углерода въ молекулахъ.

Такимъ образомъ, переходъ отъ αα-диметил-β-оксигидросорбиновой кислоты къ соотвѣтствующей α-диметилсорбиновой кислотѣ не достигнутъ.

Общіе выводы.

При описанныхъ синтезахъ непосредственнымъ продуктомъ реакціи являются оксиэфиры, условія полученія которыхъ, въ общемъ, одинаковы при всѣхъ синтезахъ; дальнѣйшая же ихъ обработка видоизмѣняется въ зависимости отъ того, желаютъ ли получить кислоту β-оксигидросорбиноваго ряда или же соотвѣтствующую сорбиноваго ряда.

Въ первомъ случаѣ, вслѣдствіе трудности непосредственнаго очищенія маслообразныхъ оксикислотъ, необходимо предварительно очистить соотвѣтствующіе оксиэфиры посредствомъ фракціонировки въ разрѣженномъ пространствѣ.

Во второмъ же случаѣ для полученія легко очищаемыхъ кристаллическихъ сорбиновыхъ кислотъ удобнѣе омыливать сырой про-

дуктъ реакціи безъ предварительной фракціонировки и полученную при этомъ соль подвергать дѣйствію водоотнимающихъ реагентовъ, или же дѣйствовать этими реагентами непосредственно на сырой продуктъ реакціи.

На дѣйствіе этихъ реагентовъ въ желаемомъ направленіи, т. е. на отпаденіе частицы воды и на переходъ къ непредѣльнымъ кислотамъ, можно разсчитывать, согласно правилу распаденія β-оксикислотъ, только при тѣхъ β-оксикислотахъ, у которыхъ сосѣдніе съ гидроксиломъ углеродные атомы гидрогенизированы, т. е. если въ α-γ-положеніи находятся группы CH_2 или же CH [1]).

Въ изучаемыхъ оксикислотахъ въ γ-положеніи находится гидрогенизированный углеродъ, связанный съ слѣдующимъ углероднымъ атомомъ двойной связью. Представлялось при этомъ интереснымъ прослѣдить, принимаетъ ли подобная группа $=\overset{\gamma}{C}H$ участіе въ образованіи частицы воды.

Изслѣдованіе показало, что отпаденіе частицы воды и переходъ къ болѣе непредѣльнымъ кислотамъ сорбиноваго ряда удалось вызвать только у β-оксигидросорбиновой, α-метил-β-оксигидросорбиновой и α-этил-β-оксигидросорбиновой кислотъ, т. е. у оксикислотъ, содержащихъ въ α-положеніи хотя бы одинъ атомъ водорода и которыя имѣютъ слѣдующее строеніе:

$$CH_3-CH=CH-CH(OH)-\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-COOH=H_2O+$$

$$CH_3-CH=CH-CH=\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}-COOH$$

гдѣ R обозначаетъ или водородный атомъ (β-оксигидросорбиновая кислота) или какой-нибудь радикалъ (CH_3—въ α-метил-β-оксигидросорбиновой и C_2H_5—въ α-этил-β-оксигидросорбиновой кислотахъ).

Кислота же, неудовлетворяющая этому условію, какъ αα-диметил-β-оксигидросорбиновая,

$$CH_3-CH=CH-CH(OH)-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-COOH$$

---

[1]) С. Реформатскій «Синтезъ и распаденіе β-оксикислотъ», 8.

при дѣйствіи водуотнимающихъ реагентовъ претерпѣваетъ болѣе глубокое измѣненіе и разлагается на продукты съ меньшимъ содержаніемъ углерода въ молекулѣ, гомолога же сорбиновой кислоты не даетъ.

На основаніи этихъ фактовъ правило распаденія β-оксикислотъ можно пополнить слѣдующимъ образомъ: при отпаденіи частицы воды отъ β-оксикислотъ гидроксилъ уводитъ атомъ водорода отъ сосѣднихъ съ нимъ группъ CH_2 или CH и при этомъ отъ гидрогенизированнаго γ-углероднаго атома только въ тѣхъ случаяхъ, если этотъ углеродный атомъ не соединенъ съ слѣдующимъ двойной связью. Кромѣ того, β-оксикислоты съ группой CH_2 въ α-положеніи (β-оксигидросорбиновая) гораздо легче теряютъ частицу воды, чѣмъ кислоты съ группой CH въ этомъ же положеніи (α-метил- и α-этил-β-оксигидросорбиновыя). Условія, наиболѣе благопріятныя для отпаденія частицы воды и при которыхъ получаются почти теоретическіе выходы сорбиновыхъ кислотъ, заключаются въ нагрѣваніи соотвѣтствующихъ оксикислотъ или ихъ эфировъ съ водными растворами ѣдкихъ щелочей. Концентрація растворовъ, продолжительность и температура нагрѣванія—находятся въ зависимости отъ степени легкости отпаденія воды.

Такъ, при β-оксигидросорбиновой кислотѣ непродолжительнаго кипяченія съ 20%-нымъ растворомъ ѣдкаго барита достаточно для полнаго превращенія ея въ сорбиновую; а при α-метил- и α-этил-β-оксигидросорбиновыхъ кислотахъ для подобнаго перехода необходимо продолжительное нагрѣваніе съ болѣе крѣпкими щелочами въ запаянной трубкѣ при температурѣ выше 150°. Подобное водуотнимающее дѣйствіе ѣдкихъ щелочей представляетъ особенный интересъ, такъ какъ вполнѣ аналогичнаго случая не удалось найти въ литературѣ. Лишь нѣчто подобное имѣемъ въ изслѣдованіяхъ Фиттига [1]).

Онъ въ своихъ работахъ надъ непредѣльными кислотами, для объясненія перегруппировки βγ-непредѣльныхъ кислотъ въ αβ-непредѣльныя кислоты подъ вліяніемъ кипяченія съ 10%-нымъ растворомъ ѣдкаго натра, принимаетъ, что въ промежуточную фазу процесса происходитъ присоединеніе частицы воды къ βγ-непредѣльнымъ кислотамъ и образованіе β-оксикислотъ, которыя затѣмъ отъ дѣйствія ѣдкой щелочи теряютъ частицу воды, но уже въ противоположномъ направленіи, и переходятъ при этомъ въ αβ-непредѣльныя кислоты.

---

[1]) Lieb. Ann. 283, 58.

Переходы эти происходятъ не сполна, а всегда ведутъ къ образованію сложной равновѣсной системы

$$R{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_2{-}COOH$$

$$R{-}CH_2{-}\overset{\beta}{C}H{=}\overset{\alpha}{C}H{-}COOH \qquad R{-}\overset{\gamma}{C}H{=}\overset{\beta}{C}H{-}CH_2{-}COOH.$$

Прямые опыты Фиттига надъ β-оксикислотами показали, что кислоты эти, при продолжительномъ (около 30 час.) кипяченіи съ 10°/₀-ымъ растворомъ ѣдкаго натра, только отчасти теряютъ частицу воды и въ образовавшейся при этомъ сложной равновѣсной системѣ находится около 58°/₀—75°/₀ неизмѣненной оксикислоты, а также колеблющіяся относительныя количества двухъ непредѣльныхъ кислотъ—αβ и βγ.

Такое же отношеніе β-оксикислотъ къ щелочамъ констатировано въ самое послѣднее время Фихтеромъ и Зоннеборномъ [1]), которые, при кипяченіи β-оксимасляной кислоты съ ѣдкимъ натромъ, получили твердую кротоновую кислоту съ примѣсью винилуксусной.

При изучаемыхъ же оксикислотахъ нагрѣваніе съ ѣдкими щелочами ведетъ къ образованію αβ—γδ-непредѣльныхъ кислотъ въ почти теоретическомъ количествѣ (около 95°/₀), въ силу чего почти съ полной достовѣрностью можно заключить, что отпаденіе частицы воды происходитъ сполна и только въ одномъ направленіи.

Для того, чтобы имѣть критерій степени пригодности описанныхъ синтезовъ, опредѣлены были количественно выходы всѣхъ продуктовъ реакцій.

Раньше упоминалось, что для полученія оксикислотъ сырой продуктъ реакціи предварительно фракціонировался. Фракціонировка эта сопряжена съ потерей отъ 20°/₀ до 37°/₀ этого продукта въ высшихъ фракціяхъ, вслѣдствіе чего выходы аналитически чистыхъ кислотъ β-оксигидросорбиноваго ряда не превышаютъ 32°/₀—47°/₀ теоретическаго. Выходы кислотъ сорбиноваго ряда, при полученіи ихъ изъ чистыхъ оксикислотъ, приблизительно колеблются въ предѣлахъ 30°/₀—45°/₀ теоретическаго. При примѣненіи же болѣе цѣлесообразнаго способа ихъ полученія, т. е. если подвергать дѣйствію водуотнимающихъ реагентовъ сырой продуктъ реакціи безъ предварительной фракціонировки, то выходы этихъ кислотъ значительно повышаются и составляютъ: для сорбиновой—57°/₀, для α-метилсорбиновой—60°/₀ и для α-этилсорбиновой—55°/₀ (это въ томъ случаѣ, если отнимать воду нагрѣваніемъ съ ѣдкими щелочами); при употребленіи же какъ водуотнимающаго реагента сѣрной кислоты,

[1]) Berl. Ber. 35, 938 (*1902*).

выходы понижаются на 10%—15%, такъ какъ при этомъ образуется еще и углеводородъ.

У Дёбнера выходы сорбиновой кислоты—около половины взятаго количества кротоноваго алдегида, т. е. около 32% теоретическаго, а γ-метилсорбиновой кислоты получается такой незначительный выходъ, что онъ даже и не могъ изслѣдовать эту кислоту.

Такимъ образомъ, на основанiи приведенныхъ данныхъ, съ полнымъ правомъ можно сдѣлать выводъ, что, во первыхъ, описанный синтезъ служитъ весьма удобнымъ и общимъ методомъ полученiя кислотъ β-оксигидросорбиноваго ряда, въ которомъ до сихъ поръ еще не было извѣстно ни одного представителя; а, во вторыхъ, что синтезъ этотъ примѣнимъ и для полученiя кислотъ сорбиноваго ряда, имѣющихъ въ α-положенiи хотя бы одинъ водородный атомъ.

Изслѣдованiе продолжается, при чемъ кротоновый алдегидъ предполагается замѣнить другими непредѣльными алдегидами.

Изъ химической лабораторiи Горнаго Института.

Лекцiонные приборы для демонстрацiи по физической химiи.

Ивана Шредера.

1) Термоскопъ для демонстрацiи теплового эффекта при растворенiи представляетъ упрощенiе прибора Лёзера и состоитъ изъ манометра *A* (рис. 1) наполненнаго окрашенной водой, укрѣпленнаго на шкалѣ молочнаго стекла. Шкала раздѣлена на полъсантиметры, 0° находится по серединѣ и отмѣченъ красною чертою и цифрою. Шкала можетъ перемѣщаться для совмѣщенiя нуля съ уровнемъ жидкости въ шарикѣ при открытыхъ обоихъ колѣнахъ манометра.

Манометръ сообщается со слѣдующею частiю прибора *B* (гдѣ производится реакцiя) капиллярной толстостѣнной (1 мил. внутренняго дiаметра) трубкой. Эта трубка посрединѣ имѣетъ тройникъ *C*, который при помощи зажимного крана *D* можетъ сообщать по произволу экспериментатора на короткое время манометръ съ атмосферою и такимъ образомъ устанавливать послѣднiй на 0°.

Часть прибора *B*, въ которой производится реакцiя, состоитъ изъ двухъ впаянныхъ одинъ въ другой стакановъ, при чемъ наружный имѣетъ тубулусъ *E*, коимъ сообщается при помощи вышеупомянутой каучуковой трубки съ манометромъ. Эта часть прибора является

резервуаромъ воздушнаго термометра, окружающимъ сосудъ, въ коемъ совершается реакція.

При размѣрахъ прибора, показанныхъ на рисункѣ 1, измѣненія температуры въ стаканѣ отвѣчаютъ измѣненію уровня въ манометрѣ почти на 1 сантиметръ.

При производствѣ опыта поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

Растворы и вода, съ которыми приходится экспериментировать, должны имѣть температуру, близкую къ температурѣ аудиторіи (т. е. должны быть въ ней сохраняемы).

Положимъ, намъ надо продемонстрировать пониженіе температуры воды при раствореніи соли (поглощеніе тепла). Въ стаканъ наливаемъ воды, а на бумажкѣ имѣемъ соль въ количествѣ, могущемъ дать при раствореніи во взятомъ количествѣ воды охлажденіе на 4°—5°. Непосредственно передъ тѣмъ, какъ всыпать соль, надо подавить зажимъ, т. е. привести манометръ на 0°, а затѣмъ уже всыпать соль и энергично помѣшать палочкой съ резиновымъ наконечникомъ (чтобы не разбить тонкій внутренній стаканъ), дабы ускорить раствореніе. Жидкость въ манометрѣ немедленно понизится и продержится на этомъ уровнѣ нѣкоторое время, достаточное, чтобы зрители могли его замѣтить. Выплеснувъ растворъ изъ сосуда, ополоснувъ его водою, что благодаря длинному каучуковому капилляру дѣлается вполнѣ удобно, можно немедленно приступить къ слѣдующему опыту—напримѣръ къ демонстрированію пониженія температуры замерзанія.

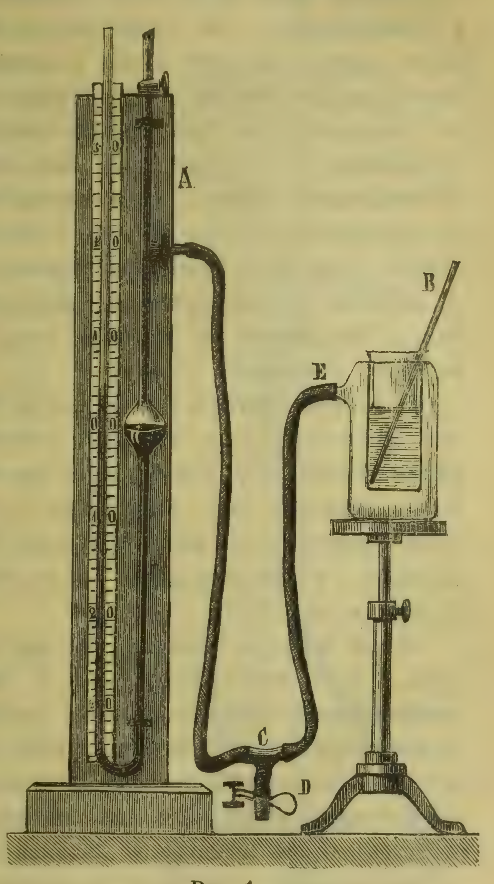


Рис. 1.

Для послѣдняго опыта въ аудиторіи должны находится заранѣе приготовленные сосуды съ толченымъ льдомъ и водою и пробирка съ насыщеннымъ растворомъ соли, погруженная въ эту смѣсь. Внутренній сосудъ наполняемъ водою съ толченымъ льдомъ (послѣдняго должно быть много и онъ долженъ быть въ мелкихъ кусочкахъ) и перемѣшиваемъ. По прошествіи примѣрно $^1/_2$ минуты пріоткрываемъ зажимъ для того, чтобы манометръ сталъ на 0°. Если по закрытіи зажима увидимъ, что система еще не пришла въ стаціонарное состояніе, т. е. что уровень жидкости въ манометрѣ еще не неподвиженъ, то пережидаемъ, быть можетъ, еще $^1/_2$ минуты, опять пріоткрываемъ зажимъ, перемѣшиваемъ и замкнувъ его, вливаемъ изъ пробирки растворъ соли въ стаканъ, энергично помѣшивая палочкой, дабы ледъ лучше растворился, приходя въ соприкосновеніе съ разными слоями раствора. Жидкость въ манометрѣ при этомъ быстро опускается на низшую точку и опять, но очень, очень медленно подымается обратно.

2) Второй приборъ предназначенъ для демонстраціи ненормальнаго расширенія газа, въ средѣ котораго совершается диссоціація, иными словами для демонстраціи диссоціаціи въ однородной средѣ. Диссоціирующій газъ есть пары N_2O_4, а приборъ представляетъ собою дифференціальный воздушный термометръ съ постояннымъ объемомъ, у котораго одинъ резервуаръ наполненъ воздухомъ, а другой парами N_2O_4.

Самый приборъ состоитъ изъ двухъ частей: 1) двухъ резервуаровъ A и B стеклянныхъ (рис. 2) равной емкости, снабженныхъ капиллярными трубками a и b, сообщающими ихъ посредствомъ капиллярныхъ же каучуковыхъ трубокъ съ дифференціальнымъ манометромъ. Резервуаръ, предназначенный для N_2O_4, кромѣ того имѣетъ капиллярную трубку c въ низу съ краномъ и боковой таковой же отростокъ d съ краномъ у капилляра, сообщающаго резервуаръ съ манометромъ. Эти части предназначены для наполненія резервуара B парами N_2O_4, однако такъ, чтобы они не наполнили всего капилляра, а такъ же и каучуковой трубки.

Большая часть капилляра, равно какъ каучуковая трубка и манометръ почти все время опыта остаются наполненными воздухомъ, ибо N_2O_4 благодаря своему большому уд. вѣсу очень медленно диффундируетъ и такимъ образомъ не успѣваетъ дѣйствовать на ртуть въ манометрѣ.

Вторая часть прибора (рис. 3) представляетъ дифференціальный манометръ, состоящій изъ двухъ короткихъ стеклянныхъ трубокъ,

соединенныхъ между собою очень толстостѣннымъ каучукомъ. Одна трубка, сообщенная съ резервуаромъ съ N_2O_4, закрѣплена неподвижно внизу шкалы; другая — сообщенная съ воздушнымъ резервуаромъ, можетъ передвигаться и закрѣпляться въ любомъ положеніи на штативѣ при помощи винта *h*. Въ манометрѣ налита ртуть, которая наполняетъ стеклянныя трубки такъ, что остается въ нихъ свободнымъ не болѣе 1 куб. сант. пространства.

Передъ началомъ опыта колѣна манометра, а равно и ртуть въ

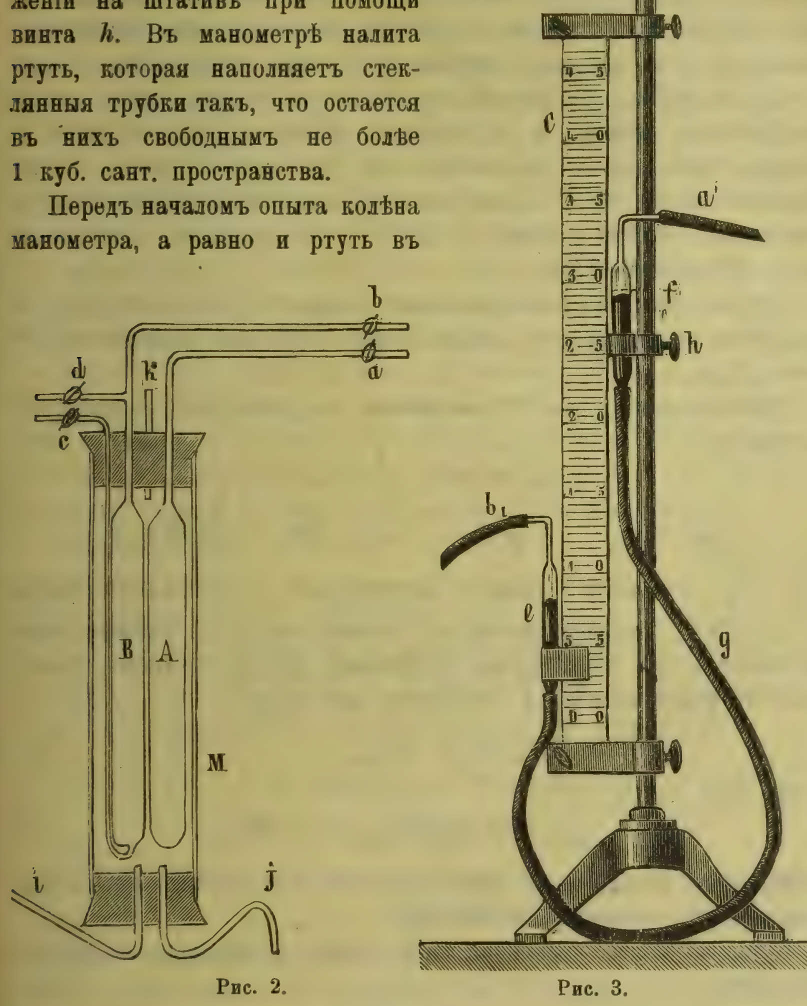


Рис. 2. Рис. 3.

нихъ находятся на одномъ уровнѣ; затѣмъ наполняютъ ртутью нижнюю трубку резервуара N_2O_4 и запираютъ краны, служившіе для наполненія, открываютъ краны *a* и *b*, сообщающіе резервуары съ манометрами (послѣдніе краны вовсе не необходимы) и, затѣмъ

въ муфту *M* (рис. 2), окружающую резервуары *A* и *B*, пускаютъ хорошую струю водяного пара изъ кипятильника чрезъ трубку *i*. Водяной паръ нагрѣваетъ резервуары; избытокъ выходитъ чрезъ трубку *k* наверху, а сгустившаяся вода чрезъ сифонъ *j*. При такомъ нагрѣваніи цвѣтъ N_2O_4 начинаетъ сейчасъ же темнѣть, а ртуть въ колѣнѣ манометра, сообщенномъ съ воздушнымъ резервуаромъ, начинаетъ подыматься, но постепеннымъ поднятіемъ самого колѣна можно уровень ртути въ немъ все время держать на одномъ и томъ же мѣстѣ трубки, т. е. при постоянномъ объемѣ. Когда дальнѣйшаго измѣненія уровня не замѣчается болѣе, колѣно закрѣпляютъ винтомъ и отсчитываютъ разность уровней ртути въ обоихъ колѣнахъ — оказывается, что при резервуарахъ, наполненныхъ около 20° С. (обыкновенной комнатной температуры) и прогрѣтыхъ затѣмъ паромъ до 100° С, эта разность составляетъ около 300 миллиметровъ.

Эти 300 миллиметровъ излишняго прироста упругости N_2O_4 по сравненію съ воздухомъ представляютъ слѣдствіе удвоенія объема части N_2O_4.

Дѣйствительно, при 20° мы имѣемъ въ резервуарѣ *A* упругость воздуха *p*

$$p = \frac{1}{n} \frac{R}{v} T_{20}$$

для N_2O_4 $$p = \frac{1}{nv} (0{,}80\ RT_{20} + 0{,}20RT_{20})$$

гдѣ $\frac{22{,}4}{n}$ = объему *v* нашихъ резервуаровъ, а 0,80 и 0,20 объемы N_2O_4 и N_2O_4 заключающіеся въ 1 объемѣ при 20° С. (коэффиціентъ диссоціаціи при 20° С). При нагрѣваніи при постоянномъ объемѣ давленіе увеличивается и становится для воздуха

$$p_{100} = \frac{1}{nv} RT_{100}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

а для $N_2O_4 + NO_2$

$$p'_{100} = \frac{1}{nv}\ 0{,}8(1 + x)RT_{100} + 0{,}2RT_{100} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

(измѣняется только часть газа, состоящая изъ частицъ N_2O_4); при этомъ *x* есть приростъ диссоціаціи.

Вычитая первое уравненіе изъ второго и раздѣляя на первое, получимъ

$$\frac{p'_{100} - p_{100}}{p_{100}} = \frac{\frac{1}{nv}[(1 + 0{,}8x)RT_{100} - RT_{100}]}{\frac{1}{nv}RT_{100}} = 0{,}8x$$

или $$x = \frac{p'_{100} - p_{100}}{0{,}8p_{100}}$$

p_{100}—p_{100} мы наблюдаемъ непосредственно, а p_{100} мы можемъ или вычислить, или же непосредственно измѣрить въ нашемъ приборѣ, пользуясь имъ, какъ обыкновеннымъ воздушнымъ термометромъ съ постояннымъ объемомъ (для чего соединяемъ съ воздушнымъ резервуаромъ неподвижное колѣно манометра, а подвижное оставляемъ въ сообщенiи съ атмосферой); оно, т. е. p_{100} = барометрическому давленiю столба ртути, поднятому при нагрѣванiи резервуара съ воздухомъ при постоянномъ объемѣ отъ 20°C до 100°C.

Погрѣшности въ приборѣ заключаются, главнымъ образомъ, во вредныхъ пространствахъ (ошибка не большая), благодаря которымъ часть N_2O_4 не подвергается диссоцiацiи, и вторая: N_2O_4 кипитъ только при 21° С., т. е. при наполненiи ея паромъ резервуара получается смѣсь пара съ воздухомъ; поэтому въ дѣйствительности подвергается разложенiю не 0,80 v, а количество нѣсколько меньшее. Всѣ эти источники и погрѣшности понижаютъ наблюдаемый приростъ упругости, т. е. дѣлаютъ диссоцiацiю какъ бы меньше. Кромѣ того диссоцiацiя совершается подъ давленiемъ около $1^1/_3$ атмосферы, что конечно также понижаетъ ее. Вслѣдствiе всѣхъ этихъ причинъ диссоцiацiя при 100° С., вычисляемая изъ прироста давленiя, получается около 60% вмѣсто 80%—диссоцiацiи подъ обыкновеннымъ давленiемъ по наблюденiямъ различныхъ авторовъ. Оба прибора исполнены фирмой Ритингъ и К° вполнѣ удовлетворительно.

Декабрь 1902 г.

ПРОТОКОЛЪ

ЗАСѢДАНIЯ ОТДѢЛЕНIЯ ХИМIИ

Р. Ф. Химическаго Общества

6-го марта 1903 г.

Предсѣдательствуетъ Н. Н. Бекетовъ, предсѣдатель Отдѣленiя.

Отъ комитета «съѣзда по выработкѣ мѣропрiятiй къ возможно широкому распространенiю желѣза въ Россiи во всѣхъ его примѣненiяхъ», созываемаго Императорскимъ Русскимъ Техническимъ Обществомъ въ серединѣ апрѣля, поступило приглашенiе принять участiе въ дѣлахъ съѣзда назначенiемъ особыхъ представителей.

По предложенiю Совѣта, Отдѣленiе избрало Д. П. Коновалова, И. Ф. Шредера и В. Н. Ипатьева.

Комитетъ съѣзда надѣется, что гг. члены Отдѣленія химіи не откажутся принять участіе въ съѣздѣ. Положеніе о съѣздѣ и программу желающіе могутъ видѣть въ библіотекѣ Отдѣленія и получить въ И. Р. Техн. Обществѣ.

Отъ Геологическаго комитета поступило извѣщеніе о IX международномъ конгрессѣ по геологіи, имѣющемъ быть въ Вѣнѣ съ 20-го по 27-е августа новаго стиля. Программу съѣзда можно видѣть въ библіотекѣ Отдѣленія, а получить справки въ Геологическомъ Комитетѣ (В. О. 4 л., 15).

Закрытой баллотировкой избраны въ члены Общества по Отдѣленію химіи Александръ Николаевичъ Джаваховъ, Михаилъ Ивановичъ Прозинъ, Евгеній Владиміровичъ Раковскій и Петръ Измаиловичъ Кузнецовъ, предложенные въ засѣданіи 9 января 1903 года.

Предлагаются въ члены Общества по Отдѣленію Химіи: Владиміръ Петровичъ Голубъ, химикъ Императорскаго Техническаго Общества; предлагаютъ Д. Н. Монастырскій, Б. П. Дыбовскій, Б. Н. Меншуткинъ; Викторъ Моисеевичъ Горбенко и Димитрій Григорьевичъ Герасимовъ, лаборанты аналитической лабораторіи Императорскаго Московскаго Техническаго училища; предлагаютъ В. Е. Павловъ, К. В. Сидоренко, А. А. Волковъ; Михаилъ Николаевичъ Федоровъ, кандидатъ; предлагаютъ А. А. Дьяконовъ, В. Е. Тищенко и С. А. Толкачевъ.

За февраль 1903 года въ библіотеку Отдѣленія поступили слѣдующія книги:

Глезмеръ, С. Удаленіе и примѣненіе домашнихъ отбросовъ. С.-Петербургъ. 1903.

Ефимовъ, А. Историческая записка объ учрежденіи и открытіи Томскаго Технологическаго института Императора Николая II. Томскъ. 1902.

Отчетъ о 8-мъ присужденіи Академіею Наукъ премій митрополита Макарія въ 1899 году. С.-Петербургъ. 1902.

Сапожниковъ, А. Металлургія и химическая промышленность на промышленной выставкѣ въ г. Дюссельдорфѣ 1902 г. С.-Петербургъ. 1903.

Харичковъ, К. Изслѣдованіе Грозненской нефти и выводъ способовъ заводской обработки ея на основаніи научныхъ данныхъ. Владикавказъ. 1902 г.

Шиндельмейзеръ, И. Краткій историческій очеркъ развитія судебной химіи (вступительная лекція). Юрьевъ. 1902 г.

Шиндельмейзеръ, И. Замѣтка къ методамъ разрушенія органическихъ веществъ для судебно-химическихъ цѣлей. Юрьевъ. 1900 г.

Schindelmeiser, J. Das aetherische Oel der Abies Sibirica. Jurjew. 1903.

Schindelmeiser, J. Einige Bestandtheile des Galgantöles. Cöthen. 1902.

Schindelmeiser, J. Untersuchung einer Rhabarberwurzel aus Fergan. Cöthen. 1901.

Schindelmeiser, J. Weibliche Pharmazeuten in Russland. Jurjew-Dorpat. 1902.

Schindelmeiser, J. Das neue Arzneibuch für Russland. V Ausgabe. Jurjew-Dorpat. 1902.

Vant-Hoff. J. H. Зависимости между физическими и химическими свойствами и составомъ. (Переводъ И. Жукова подъ редакціей В. Кистяковскаго). С.-Петербургъ. 1903.

Въ этомъ засѣданіи сдѣланы слѣдующія сообщенія:

1) Н. А, Меншуткинъ, отъ имени С. Гвоздова, сообщаетъ «о дѣйствіи бромистаго и іодистаго аллила на іодистый цинкмоноэтилъ». При дѣйствіи іодистаго аллила выдѣлены діаллилъ и іодистый аллилъ, образованіе которыхъ выражается равенствомъ:

$$ZnC_2H_5J+2C_3H_5J=C_6H_{10}+C_2H_5J+ZnJ_2$$

Изъ низкокипящихъ фракцій выдѣленъ амиленъ съ температурой кипѣнія 32°—36°. Для опредѣленія его строенія могутъ служить слѣдующія данныя: $C_5H_{10}Br_2$ кипитъ при 176°—180°; C_5H_9Br кипитъ при 112° — 116°; изъ послѣдняго полученъ метилэтилацетиленъ $CH_3—C\equiv C—CH_2—CH_3$. Значитъ полученный амиленъ есть симметрическій метилэтилэтиленъ. Происходитъ, какъ и при дѣйствіи цинкэтила на іодистый аллилъ, перемѣщеніе; нормальнаго продукта, пропилэтилена, не найдено. Бромистый аллилъ реагируетъ чище: получается амиленъ той же изомерной формы.

2) Н. А. Меншуткинъ сообщаетъ отъ имени С. Гвоздова «о попыткахъ выдѣленія іодистаго цинкмоноэтила». Обезвоженный эфиръ растворяетъ это соединеніе съ разогрѣваніемъ, при испареніи раствора безъ доступа воздуха получается прозрачная камедеподобная масса. Анализъ показываетъ присутствіе большого количества (15,7 процентовъ) кислорода. Пробовали изъ эфирнаго раствора выдѣлить соединеніе лигроиномъ, причемъ осаждается густая прозрачная жидкость, при сохраненіи въ запаянной трубкѣ переходящая также въ камедеподобную массу. Эфиръ, стало быть, разлагаетъ іодистый цинкмоноэтилъ. Лучшимъ растворителемъ для іодистаго цинкмоноэтила является іодистый этилъ: изъ нагрѣтаго раствора іодистый цинкмоноэтилъ выдѣляется въ кристаллахъ.

3) Н. А. Меншуткинъ сообщаетъ отъ имени В. Потоцкаго объ ацетилированіи слѣдующихъ непредѣльныхъ аминовъ:

	Получасовая скорость.	Предѣлъ.
$CH_2 = CH - CH_2 - NH_2$ аллиламинъ	90,39	94,46
$C_6H_5 - CH_2 - NH_2$ бензиламинъ	95,0	97,72
$CH_2\langle{}^{CH(CH_3) - CH_2}_{CH_2 - CH_2}\rangle CH - NH_2$ β-метилгексаметиленаминъ	88,5	—

Эти числа отвѣчаютъ тѣмъ, которыя Н. Меншуткинъ указалъ для первичныхъ предѣльныхъ аминовъ, а потому методъ ацетилированія можетъ быть приложенъ для характеристики и непредѣльныхъ аминовъ различнаго замѣщенія.

4) Н. А. Меншуткинъ сообщаетъ «о вліяніи катализаторовъ при образованіи анилидовъ и амидовъ взаимодѣйствіемъ кислотъ и амміака или аминовъ».

I. Образованіе анилидовъ было уже въ 1897 изслѣдовано въ указанномъ отношеніи Г. Гольдшмидтомъ въ условіяхъ, весьма отличныхъ отъ обычныхъ условій образованія анилидовъ. Опыты докладчика были произведены въ обычныхъ условіяхъ, причемъ для уменьшенія скорости работали съ системами 4 частицы амина + 1 частица $C_2H_4O_2$ при 183° (въ парахъ парабромтолуола). Катализаторами служили галоидоводородныя кислоты, которыя, въ виду спеціальныхъ условій опыта, употреблялись въ видѣ галоидоводородныхъ солей тѣхъ анилиновъ, анилиды которыхъ приготовлялись. Чтобы установить наличность явленій катализа и показать, что увеличеніе скорости находится въ прямомъ соотношеніи съ количествомъ дѣйствующаго катализатора, приводимъ для протокола лишь слѣдующій рядъ опытовъ:

4 частицы орто-толуидина и 1 ч. $C_2H_4O_2$.

	Безъ катализатора.	0,5% HCl	1,0% HCl	1,5% HCl	2,0% HCl
30 минутъ	36,58	42,83	53,23	57,33	59,29
Увелич. количества анилида . .		1,17	1,45	1,59	1,62
Инкрементъ скорости.		1	2,6	3,5	4,1

Подобно тому, какъ здѣсь указано для образованія орто-толуида, дѣйствуетъ хлористый водородъ катализирующимъ образомъ и при образованіи другихъ анилидовъ.

Бромистый и іодистый водороды катализируютъ по такому же типу, какъ и хлористый водородъ. Для подтвержденія этого, изъ многихъ серій, которыя будутъ даны въ подробной работѣ, приведемъ лишь слѣдующую табличку, изъ которой видно, что инкрементъ скорости увеличивается и при бромистомъ водородѣ пропорціонально количеству катализатора.

4 ч. орто-толуидина и 1 ч. $C_2H_4O_2$.

	Безъ катализатора.	1% HBr	2% HBr.
20 минутъ	28,28	36,39	42,34
Увелич. % ацетилированія.	1	1,28	1,49
Инкрементъ скорости . .		1	1,8

Для сравненія катализирующей способности галоидоводородныхъ кислотъ, сравнимъ ихъ сначала при дѣйствіи въ одинаковыхъ вѣсовыхъ отношеніяхъ.

4 ч. орто-толуидина и 1 ч. $C_2H_4O_2$.

	Безъ катализатора.	2% HCl	2% HBr	2% HJ
20 минутъ	28,28	47,00	42,34	40,01
Увелич. % ацетилированія.	1	1,66	1,49	1,41
Инкрементъ скорости. . .		1	0,74	0,62

Такимъ образомъ, въ равныхъ вѣсовыхъ отношеніяхъ, увеличеніе процента ацетилированія при катализѣ при дѣйствіи хлористаго водорода наибольшее, и наименьшее для іодистоводородной кислоты.

Иное отношеніе между галоидоводородными кислотами получается, если сравнить ихъ катализирующее вліяніе при одинаковыхъ молекулярныхъ количествахъ, т. е. при одинаковыхъ количествахъ вводимыхъ въ реакцію іоновъ. Въ слѣдующей серіи взято 0,1 частицы (въ миллиграммахъ) галоидоводородныхъ кислотъ.

4 ч. анилина и 1 ч. $C_2H_4O_2$.

	Безъ катализатора.	0,1 ч. HCl =1% HCl	0,1 ч. HBr = 2,18% HBr	0,1 ч. HJ =3,5% HJ
20 минутъ	50,04	71,24	72,02	75,52
Увелич. % ацетилированія.	1	1,42	1,45	1,50
Инкрементъ скорости . .		1	1,07	1,19

При дѣйствіи равныхъ молекулярныхъ количествъ, іодоводородъ катализируетъ сильнѣе на 19%, чѣмъ хлористый водородъ.

Въ виду того обстоятельства, что при вышеизложенныхъ опытахъ катализаторъ вносится не въ видѣ свободной кислоты, но въ видѣ соли, явилась необходимость доказать, что при образованіи анилидовъ катализъ производится галоидоводородною кислотою, а не солью. Два ряда фактовъ это свидѣтельствуютъ. Первый рядъ фактовъ заключается въ томъ, что, измѣняя соли, въ видѣ которыхъ вносится катализаторъ, но оставаясь въ предѣлахъ солей одинаковыхъ по способности распаденія на галоидоводородную кислоту, напр. работая съ солями различныхъ анилиновъ, инкременты скорости не мѣняются. Такъ напр., въ слѣдующемъ опытѣ какъ катализаторъ взяты лишь различныя соли, какъ хлористоводородный анилинъ и хлористоводородный паратолуидинъ, а увеличеніе процента ацетилированія анилина не мѣняется, стало быть катализируютъ не іоны взятой соли.

4 ч. анилина+1 ч. $C_2H_4O_2$.

	Безъ катализатора.	1% HCl: хлористов. анилинъ.	1% HCl: хлористов. паратолуидинъ.
10 минутъ	34,05	51,06	50,52
Увелич. % ацетилированія.		1,49	1,48

Другой рядъ фактовъ, свидѣтельствующихъ, что катализъ производится галоидоводородомъ, явствуетъ изъ постепеннаго прекращенія каталитическаго дѣйствія, если брать хлористоводородныя соли основаній, трудно отщепляющихъ кислоту. Если бы катализировали іоны солей, т. е. хлоръ и катіонъ соли, это не могло бы имѣть мѣста.

4 ч. орто-толуидина и 1 ч. $C_2H_4O_2$.

	Безъ катали-затора.	$1^0/_0$ HCl: соль ортотолуи-дина.	$1^0/_0$ HCl: соль тетрагидро-хинолина.	$1^0/_0$ HCl: соль метиламина.	$1^0/_0$ HCl: хло-ристый аммо-ній.
60 минутъ . . .	52,34	72,40	68,46	56.8	53,78
Увелич. $^0/_0$ ацетилированія . . .		1,38	1,31	1,08	1,03

Хлористый аммоній не производитъ почти вовсе катализа: процентъ толуида получился тотъ же, какъ и безъ катализатора. Это послѣднее данное даетъ указаніе, какъ направится дѣйствіе катализаторовъ при образованіи амидовъ изъ кислотъ и амміака и аминовъ.

II. Образованіе амидовъ. Такъ какъ катализъ производится свободными кислотами, то при образованіи амидовъ, такъ какъ при этомъ образовались бы галоидоводородныя соли, не выдѣляющія галоидоводорода въ условіяхъ опыта, не будетъ и катализа. Это предположеніе оправдалось на слѣдующихъ двухъ примѣрахъ.

1 ч. диизобутиламина+1 ч. $C_2H_4O_2$.

	Безъ катализатора.	$1^0/_0$ HCl: хлористоводородный диизобутиламинъ.
40 минутъ . . .	21,9	20,9

1 ч. амміака+1 ч. норм. масляной к.

	Безъ катализатора.	$5^0/_0$ HCl: хлористый аммоній.
20 минутъ . . .	53,5	53,2

Въ виду согласія теоріи и опыта, дальнѣйшихъ опытовъ не было сдѣлано.

III. Катализъ и изомерія. Оставалось доказать, что, по аналогіи съ дѣйствіемъ катализаторовъ при сложныхъ эфирахъ, и при образованіи анилидовъ, въ присутствіи катализаторовъ, не нарушаются прежде найденныя правильности распредѣленія скорости въ бензольномъ кольцѣ. Слѣдующіе опыты, сдѣланные съ изомерными толуидинами, доказываютъ это.

*

4 частицы толуидиновъ + 1 ч. $C_2H_4O_2$.

10 минутъ.

	Ортотолуидинъ.	Метатолуидинъ.	Паратолуидинъ.
Безъ катализатора . . .	17,91	33,15	43,78
1°/₀ HCl въ видѣ соли. .	26,12	46,24	56,46
Увелич. °/₀ ацетилированія.	1,46	1,39	1,29
Инкрементъ скорости . .	1	0,85	0,63

По скоростямъ, и въ присутствіи катализаторовъ, изомерные толуидины располагаются въ такой же рядъ съ минимумомъ скорости для ортосоединенія и съ максимумомъ для соединенія параряда, только инкременты скорости являются различными, но это вопросъ, который въ тему сегодняшняго сообщенія не входитъ и заслуживаетъ отдѣльнаго разсмотрѣнія.

Такимъ образомъ, аналогія между образованіемъ сложныхъ эфировъ и амидовъ, ранѣе установленная, этими изслѣдованіями дѣлается еще болѣе тѣсною.

5) Н. В. Соколовъ отъ имени доктора Н. Н. Соколова сообщаетъ «объ изслѣдованіи реакціи Гюбля». Выводы автора слѣдующіе.

1) Измѣненіе титра раствора Гюбля, въ зависимости отъ времени храненія, сводится исключительно къ минеральной части реакціи—образованію двуіодистой ртути.

2) Стойкость раствора Валлера вполнѣ удовлетворительно объясняется обратимымъ дѣйствіемъ хлороводорода.

3) Выводы Эфраима касательно процесса, совершающагося въ реактивѣ Гюбля, не удовлетворяютъ истинѣ, хотя исходные опыты его вполнѣ вѣрны.

4) Взглядъ Виса на сущность реакціи Гюбля, основанной на допущеніи дѣятельнаго участія въ процессѣ гипотетической JHO, есть не болѣе какъ гипотеза, въ допущеніи которой не представляется никакой необходимости.

5) Поправка іоднаго числа по Швейцеру и Лунгвицу, какъ не отвѣчающая сущности процесса реакціи Гюбля, не заслуживаетъ практическаго примѣненія.

6) Предположенія Гюбля и Эфраима о составѣ органическаго продукта реакціи вполнѣ вѣрны и легко подтверждаются опытомъ.

7) Реакція Гюбля представляетъ одинъ изъ видовъ конечныхъ реакцій двойного разложенія, причемъ одно изъ происходящихъ въ моментъ образованія выводится изъ реагирующей среды путемъ образованія стойкаго соединенія съ присутствующимъ третьимъ.

8) Скорость реакціи присоединенія ClJ, при дѣйствіи раствора Гюбля для большаго числа маселъ, вначалѣ моментальная, въ концѣ концовъ измѣряется не болѣе, какъ 18—20 минутами.

9) Скорость реакціи при дѣйствіи раствора Валлера, благодаря обратимому дѣйствію HCl, затягивается. Для образованія предѣльнаго продукта потребно, приблизительно, до 12 часовъ времени стоянія.

10) Опредѣленія іоднаго числа, при дѣйствіи іодосулемовыхъ растворовъ различныхъ авторовъ приводятъ къ тождественнымъ результатамъ. Незначительныя же колебанія въ цифровыхъ данныхъ легко могутъ быть сведены на неизбѣжную погрѣшность опытовъ.

6) А. В. Сапожниковъ сообщаетъ результаты изслѣдованія состава паровъ азотной кислоты, уносимыхъ воздухомъ изъ смѣсей ея съ сѣрной кислотой, при температурѣ 25°. Опыты эти находятся въ связи съ изученіемъ вопроса объ упругости паровъ азотной кислоты въ такихъ же смѣсяхъ [1]). Ходъ работы въ общихъ чертахъ былъ такой: кислотныя смѣси наливались въ 10-шариковый кали-аппаратъ, помѣщенный въ термостатъ при 25°, и затѣмъ посредствомъ аспиратора черезъ нихъ продувался чистый, сухой воздухъ; увлекаемые воздухомъ пары поглощались охлажденной до —10° сѣрной кислотой, въ небольшой U-образной трубочкѣ, причемъ опредѣлялся точно получаемый привѣсъ. Служившая для поглощенія сѣрная кислота подвергалась затѣмъ анализу въ нитрометрѣ на содержаніе азота, количество котораго перечислялось на полученный привѣсъ.

Содержаніе азота въ химически чистомъ моногидратѣ HNO_3 должно быть равно 22,22°/₀, въ азотномъ ангидридѣ N_2O_5—25,93°/₀, въ двуокиси азота N_2O_4—30,43°/₀; такимъ образомъ по содержанію азота можно составить довольно близкое представленіе о составѣ изслѣдуемыхъ паровъ.

Для опытовъ служили тѣ же самыя смѣси, какъ и для опредѣленія упругости паровъ, причемъ азотная кислота была уд. вѣса 1,5144, а сѣрная кислота—1,8410; результаты опыта таковы:

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 34, 965.

% по вѣсу.		% содержаніе N въ парахъ	
Азотн. кисл.	Сѣрн. кисл.	(по вѣсу)	Средн.
100	—	23,41—23,72—23,75	23,63
75	25	22,65—22,65	22,65
50,28	49,72	21,91—22,15	22,03
30,20	69,80	22,13—22,23—21,93	22,10

Нѣсколько увеличенное содержаніе азота въ чистой азотной кислотѣ и смѣси 75+25 объясняется присутствіемъ въ обоихъ случаяхъ свободныхъ окисловъ азота, что обнаруживается и на глазъ желтымъ цвѣтомъ этихъ жидкостей. Для смѣсей же 50+50 и 30+70 содержаніе азота достаточно близко подходитъ къ чистому моногидрату HNO_3 (22,22% N). Содержаніе азота въ парахъ азотной кислоты уд. вѣса 1,48 (86% HNO_3), опредѣленное тѣмъ же способомъ, оказалось равнымъ 22,13% и 22,13% т. е. близко къ чистому моногидрату HNO_3; когда же къ ней было прибавлено 50% крѣпкой сѣрной кислоты, содержаніе азота въ парѣ вышло равнымъ 22,28%.

Содержаніе азота въ парахъ азотной кислоты уд. вѣса 1,420 (70% HNO_3) оказалось равнымъ 19,05 и 19,12%; послѣ же прибавки къ ней 50% крѣпкой сѣрной кислоты содержаніе азота поднялось до 22,28% и 22,08%.

Эти опыты даютъ основаніе думать, что пары, увлекаемые воздухомъ изъ смѣсей, какъ крѣпкой, такъ и болѣе слабой азотной кислоты съ кислотой сѣрной, состоятъ изъ чистаго моногидрата HNO_3. Изъ опытовъ съ кислотой уд. в. 1,42 видно затѣмъ, что прибавка сѣрной кислоты ведетъ къ освобожденію азотной кислоты отъ примѣшанной къ ней воды, но какого либо нарушенія въ составѣ самого моногидрата HNO_3 не производитъ.

Изслѣдованіе продолжается въ примѣненіи къ воднымъ растворамъ азотной кислоты, а затѣмъ и для тройныхъ смѣсей азотной и сѣрной кислоты съ водой.

7) А. В. Сапожниковъ отъ своего имени и отъ имени Ангелова дѣлаетъ предварительное сообщеніе по изслѣдованію нѣкоторыхъ физическихъ свойствъ смѣсей азотной (уд. в. 1,5195) и сѣрной (уд. в. 1,8410) кислотъ. Для ряда смѣсей, съ промежутками въ 10%, были опредѣлены удѣльные вѣса и коэффиціенты рефракціи; въ обоихъ случаяхъ выразить зависимость этихъ свойствъ отъ состава смѣсей какимъ-нибудь однимъ уравненіемъ или непрерывной кривой не удается. При этомъ, въ промежуткѣ между 90% и 95% сѣрной кислоты, намѣчается въ обоихъ случаяхъ нѣкоторый максимумъ. Это послѣднее наблюденіе находится въ согласіи съ опытами А. Мар-

шаля [1]), который нашелъ, что прибавка къ сѣрной кислотѣ уд. в. 1,8437 азотной кислоты съ 94% HNO_3 сперва повышаетъ ея удѣльный вѣсъ до 1,8620 (при 7,37% HNO_3) а затѣмъ онъ постепенно падаетъ.

8) Отъ имени Гельвиха и своего А. В. Сапожниковъ дѣлаетъ сообщеніе о сплавахъ динитрофенола (2,4) и ортонитрофенола съ нафталиномъ. Двойныя смѣси сплавляемыхъ веществъ составлялись точно по вѣсу, и для нихъ опредѣлялись точки окончательнаго затвердѣванія и точки плавленія. Наблюденія этихъ точекъ, а въ большинствѣ случаевъ и всего хода измѣненія температуры при охлажденіи, производилось въ пробирныхъ цилиндрахъ, при энергичномъ помѣшиваніи расплавленныхъ смѣсей. Температуры затвердѣванія изученныхъ сплавовъ, въ зависимости отъ пропорціи ихъ состава, слѣдующія:

% О- Нитрофенола.	% Нафталина.	Темп. плавл.
0	100,0	79,5
12,2	87,8	72,8
15,3	84,7	71
20,0	80,0	68,1
20,9	79,1	67,2
24.1	75,9	65.4
39,3	60,7	55,3
55,4	44,6	42.9
58,5	41,5	39,9
62,8	37,2	35.6
63,9	36,1	34,5
67,2	32,8	29.7
69,1	30,9	29,9
72,0	28,0	30,3
86,0	24,0	37,0
100,0	0	44,5

% Динитрофенола 2.4.	% Нафталина.	Темп. плавл.
0	100,0	79,5
10,9	89,1	72,9
14,8	85,2	72,0
18,9	81,1	77,4
24,5	75,5	83,9
35,8	64,1	90,4
50,0	50,0	91,7
60,0	40,0	91,3
67,6	32,4	90,9
73,6	26,4	95,6
100,0	0	111,4

[1]) Chemisches Central-Blatt. *1903.* **1**, 432.

Изъ наблюденій выяснилось, что ортонитрофенолъ съ нафталиномъ не образуетъ химическихъ соединеній; кривая точекъ затвердѣванія имѣетъ двѣ вѣтви съ одной эвтектической точкой, которая лежитъ около 29°,7 и отвѣчаетъ составу 69,0% *o*-нитрофенола и 31% нафталина (въ частичныхъ процентахъ—67,2% *o*-нитроф. и 32,8% нафт.). Образованія твердыхъ растворовъ въ этихъ сплавахъ также не наблюдается, и вторая точка остановки при затвердѣваніи — точка окончательнаго затвердѣванія—отъ процентнаго состава сплавовъ не зависитъ.

Динитрофенолъ (2,4) образуетъ, какъ извѣстно, съ нафталиномъ соединеніе $C_6H_3(NO_2)_2OH . C_{10}H_8$. Это вполнѣ подтверждается видомъ кривой затвердѣванія: она состоитъ изъ трехъ вѣтвей съ однимъ максимумомъ, соотвѣтствующимъ частичному отношенію сплавляемыхъ веществъ, и двумя эвтектическими точками, изъ которыхъ одна соотвѣтствуетъ сплаву 74,8% динитрофенола и 25,2% нафталина (въ частичн. %—67,4 и 32,6), другая—сплаву 20% динитрофенола и 80% нафталина (въ частичн. %—14,8 и 85,2%). Химическое соединеніе $C_6H_3(NO_2)_2OH.C_{10}H_8$, приготовленное кристаллизацiей изъ спиртового раствора, по температурѣ плавленія и затвердѣванія сходно съ частичнымъ сплавомъ; но въ обоихъ случаяхъ въ ходѣ затвердѣванія, послѣ того какъ уже началось выдѣленіе твердыхъ частицъ, наблюдается еще новая остановка въ паденіи температуры около 90°. Объяснить это можно, повидимому, тѣмъ, что температура затвердѣванія одной изъ эвтектическихъ смѣсей очень близка къ температурѣ затвердѣванія частичнаго соединенія (90°,7 и 91°,8), и потому, при затвердѣваніи частичнаго сплава, послѣ нѣкотораго выдѣленія опредѣленнаго соединенія, жидкая часть можетъ испытывать распаденіе, съ образованіемъ отчасти эвтектической смѣси 20% динитрофенола и 80% нафталина.

Въ большинствѣ опытовъ производилось точное наблюденіе за паденіемъ температуры при медленномъ и продолжительномъ охлажденіи сплавовъ. При этомъ, не смотря на энергичное размѣшиваніе сплавовъ, почти всегда наблюдалось нѣкоторое переохлажденіе; исключеніе составляетъ только чистый нафталинъ, для котораго точка затвердѣванія была неизмѣнно при одной и той же температурѣ 79°,5 С. Такимъ образомъ температура сперва постепенно падаетъ до нѣкотораго момента, затѣмъ дѣлаетъ быстрый скачекъ на 2—3° вверхъ, удерживается нѣкоторое время на этомъ предѣлѣ и затѣмъ опять начинаетъ падать. Степень переохлажденія, какъ показываетъ опытъ, находится въ зависимости отъ температуры

предварительнаго нагрѣва, и если ее постепенно увеличивать, то до нѣкотораго предѣла переохлажденіе возрастаетъ, а затѣмъ, пройдя черезъ нѣкоторую наибольшую величину, начинаетъ опять падать. Въ связи съ явленіемъ переохлажденія, можетъ быть, находится различіе въ температурахъ плавленія при опредѣленіи ихъ въ капиллярахъ и описаннымъ выше способомъ, въ пробирныхъ цилиндрахъ.

По поводу этого сообщенія И. Ф. Шредеръ сдѣлалъ замѣчаніе и сослался на свои опыты.

9) Ѳ. Ф. Ротарскій сообщаетъ—«объ азоксианизолѣ въ связи съ вопросомъ о такъ наз. жидкихъ кристаллахъ». Докладчикъ указываетъ на несовмѣстимость теоріи Таммана о границахъ кристаллическаго состоянія съ Лемановской теоріей жидкихъ кристалловъ и переходитъ къ выясненію, почему для теоріи Лемана принципіальное значеніе имѣетъ однородность т. наз. жидкихъ кристалловъ. Затѣмъ докладчикъ сказалъ нѣсколько словъ о спорѣ, который ведется по поводу его опытовъ, доказывающихъ неоднородность одного изъ т. наз. жидкихъ кристалловъ — параазоксианизола, и сообщилъ, что ему удалось уже получить этотъ препаратъ въ такомъ видѣ, что у него уже нѣтъ кристаллически-жидкой фазы. Перейдя затѣмъ къ выясненію причинъ, почему другіе авторы получали этотъ препаратъ не въ чистомъ видѣ, докладчикъ сказалъ, что препаратъ, который считали азоксианизоломъ, въ дѣйствительности представляетъ собой твердый растворъ азоанизола въ азоксианизолѣ съ примѣсью еще третьяго вещества, образующаго съ этимъ послѣднимъ эмульсію. Азоксианизолъ былъ выбранъ для изслѣдованій потому, что изъ т. наз. жидкихъ кристалловъ онъ вмѣстѣ съ азоксифенетоломъ лучше всего былъ изслѣдованъ, и вмѣстѣ съ тѣмъ онъ является представителемъ цѣлой группы т. н. жидкихъ кристалловъ. Принимая все это во вниманіе, докладчикъ высказалъ очень сильное сомнѣніе въ существованіи вообще жидкихъ кристалловъ.

10) В. Я. Курбатовъ сообщаетъ — «о формулѣ для приведенія температуры кипѣнія къ нормальному давленію». Наблюденіе температуры кипѣнія является самымъ обыкновеннымъ методомъ для характеристики химическаго индивидуума. Такъ какъ давленіе обыкновенно колеблется около 760 мм. въ небольшомъ интервалѣ, то важно имѣть формулу, которая позволяла бы быстро и съ достаточной степенью точности изъ наблюденной температуры кипѣнія разсчитать температуру кипѣнія при атмосферномъ давленіи. Практически принимаютъ, что измѣненію температуры на 1° соот-

вѣтствуетъ измѣненіе давленія на 30 мм. (На самомъ дѣлѣ для этиловаго эфира—30 мм., для ртути—13 мм.).

Формула Крафта требуетъ знанія численнаго коэффиціента для каждаго гомологическаго ряда. Изъ второго закона приведенныхъ состояній и правила Гульдберга (температуры кипѣнія для всѣхъ веществъ равны $^2/_3$ критической) слѣдуетъ $\frac{T}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = \text{const}$ для всѣхъ веществъ при атмосферномъ давленіи. Такъ какъ давленіе атмосферы не сильно отклоняется отъ 760 мм., то p—можно считать постояннымъ и $T\frac{dp}{dt} = \text{const}$ для всѣхъ веществъ.

Это и даетъ намъ нужную формулу.

Если взять тѣла самаго разнообразнаго строенія и различныхъ точекъ кипѣнія, то константа колеблется въ узкихъ предѣлахъ.

Для этиловаго эфира $T\frac{dp}{dt} = 8570$, для бромистаго этила — 8350, для всѣхъ сложныхъ эфировъ, изслѣдованныхъ Шуманомъ отъ 8300 до 8500, для бензола — 8220, для хлорбензола — 8150, бромбензола—8150, бензойноэтиловаго эфира—8330 и ртути 8250. Въ среднемъ $T\frac{dp}{dt} = 8300$, а слѣдовательно,

$$\Delta t = \frac{T}{8300}(760-H) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

гдѣ H — давленіе опыта.

Если допустить, что къ насыщеннымъ парамъ приложимо газовое уравненіе $mpv = RT$, и подставить изъ него v въ равенство Клаузіуса-Клапейрона, то получается

$$p = T\frac{dp}{dt} \cdot \frac{RT}{mp} \quad \text{или}$$

$$\frac{mp}{T} \cdot \frac{760}{1{,}991} = T\frac{dp}{dt}$$

Съ лѣвой стороны мы имѣли константу Трутона, умноженную на коэффиціентъ. Такъ какъ $\frac{mp}{T}$ въ среднемъ равно 21, то $T\frac{dp}{dt}$ равно 8000. Совпаденіе достаточно хорошо. Этимъ путемъ указалъ на возможность предлагаемой поправки Линебаржеръ [1]), только онъ не далъ числовыхъ величинъ константы. Что касается до приложимости формулы (1), то исключенія изъ нея составляютъ лишь нѣкоторые элементы и простѣйшія соединенія. Напр. водородъ, аргонъ и другіе благородные газы, сѣроуглеродъ и хлористый водородъ, потому что они отступаютъ отъ правила Гульдберга.

---

[1]) Amer. Journ. Sc. (3) 49 (*1895*).

Ассоціированныя вещества (вода, кислоты и спирты) имѣютъ константу выше, и для нихъ нужно вмѣсто 8300 подставить въ формулу (1)—10000.

11) А. А. Яковкинъ докладываетъ отъ имени Н. П. Рихтеръ-Ржевской—«упругость паровъ брома въ растворахъ бромистаго водорода». По методу Дойера было изслѣдовано измѣненіе упругости брома въ зависимости отъ концентраціи брома и бромистоводородной кислоты при 30°; для опытовъ были взяты растворы: $BrH . 5H_2O$, $BrH . 7H_2O$ и $BrH . 10H_2O$, концентрація же брома для каждаго изъ этихъ растворовъ измѣнялась отъ 0% до 100%. Упругость пара чистаго брома при 30° равна 254 мм., что вполнѣ согласуется съ данными Рамзая и Юнга. Для раствора $BrH . 10H_2O$ упругость остается почти постоянной на протяженіи 100%—60% брома, послѣ чего упругость сильно уменьшается—сильнѣе, чѣмъ слѣдуетъ по законамъ Рауля и Генри. Это указываетъ, что при концентраціи 100—60% брома существуютъ двѣ фазы; путемъ центрофугированія удалось раздѣлить, повидимому, однородный растворъ на два слоя: съ содержаніемъ 76,5% и 65,5% брома. Для раствора $HBr . 5H_2O$ (кипящаго при постоянной температурѣ) этого раздѣленія не происходитъ. Въ этомъ растворѣ упругость брома сначала понижается слабѣе, чѣмъ слѣдуетъ по закону Рауля, а затѣмъ сильнѣе; это показываетъ, что ассоціированныя молекулы брома постепенно диссоціируютъ подъ вліяніемъ растворителя. Во всѣхъ случаяхъ химизмъ между бромомъ и BrH выраженъ весьма рѣзко.

Работа произведена въ лабораторіи высшихъ женскихъ курсовъ.

12) А. А. Яковкинъ отъ имени Н. Д. Зелинскаго сообщаетъ—«нѣкоторыя данныя о химической роли катализаторовъ». Изслѣдованія автора показали, что монохлориды нефтяныхъ углеводородовъ энергично вступаютъ въ реакцію съ магніемъ и эфиромъ, а затѣмъ и съ угольной кислотой, лишь въ присутствіи іода, играющаго роль катализатора. При дѣйствіи іода и магнія въ присутствіи эфира образуется соединеніе $MgJ_2 . 2(C_2H_5)_2O$, представляющее соль іодистаго диэтилоксонія $(C_2H_5)_2 = O < {H \atop J}$. Такого же состава, хотя быть можетъ и не тождественное по строенію соединеніе получается при дѣйствіи іодистаго водорода на магній въ присутствіи эфира. Съ бромомъ получены соединенія $MgBr_2 . 3(C_2H_5)_2O$ и $MgBr_2 . (C_2H_5)_2O$. Точно также магній въ присутствіи іода и эфира энергично дѣйствуетъ на спирты съ выдѣленіемъ водорода, образуя, напр., соединеніе $CH_3 . O . MgJ$.

Роль іода, какъ катализатора, сводится къ стремленію дать съ магніемъ и эфиромъ опредѣленное магнійорганическое соединеніе; это послѣднее, разъ образовавшись, даетъ направленіе затѣмъ къ образованію аналогичныхъ продуктовъ — новыхъ металлорганическихъ соединеній—на счетъ дотолѣ инертныхъ массъ хлорида, магнія и эфира. Незначительнаго количества тепла, выдѣляемаго экзотермической реакціей катализатора, вполнѣ достаточно, чтобы возбудить быстро затѣмъ протекающую реакцію во всей массѣ дѣйствующихъ тѣлъ. Реакція катализаторовъ не только возбуждается, но и направляется главнымъ образомъ въ сторону возникновенія такихъ формъ, какія способенъ образовать самъ катализаторъ.

По поводу этого сообщенія В. Е. Тищенко замѣчаетъ, что по опытамъ Шарвази [1]) магній и безъ катализатора энергично реагируетъ на метиловый спиртъ, образуя $Mg(OCH_3)_2$ и выдѣляя водородъ.

По поводу того же сообщенія Ж. И. Іоцичъ замѣчаетъ, что на способность монохлоропроизводныхъ углеводородовъ (хлористаго бензила) реагировать въ эфирномъ растворѣ съ магніемъ и въ отсутствіи іода въ литературѣ уже имѣются данныя [2]).

По независящей отъ редакціи причинѣ не были доложены еще два сообщенія:

1) Н. Д. Зелинскаго—«о превращеніи углеводородовъ нефти въ новый рядъ алкоголей циклическаго строенія».

2) Н. Д. Зелинскаго и В. В. Челинцева—«о новыхъ оптически дѣятельныхъ углеводородахъ циклическаго характера».

Они будутъ доложены въ засѣданіи 10-го апрѣля.

С. А. Толкачевъ сообщаетъ:

13) Отъ имени П. И. Петренко-Критченко и Е. Кестнера—«о реакціи кетоновъ съ кислымъ сѣрнистокислымъ каліемъ». Авторы сообщаютъ цифровыя данныя, касающіяся скорости реакціи кетоновъ съ $KHSO_3$. Эти данныя подтверждаютъ найденное раньше однимъ изъ авторовъ правило о повышенной реакціонной способности большинства циклическихъ соединеній. Что же касается отношенія другъ къ другу циклическихъ кетоновъ, то изученіе реакціи $KHSO_3$ не подтвердило выводовъ, сдѣланныхъ при изученіи реакціи фенилгидразина. Это отличіе, быть можетъ, можно объяснить тѣмъ, что реакція съ кетонами $KHSO_3$, въ противоположность реакціи фенилгидразина, представляетъ сложный обратимый характеръ.

14) Отъ имени П. И. Петренко-Критченко и А. Кон-

---

[1]) Berl. Ber. 33, 306.

[2]) Berl. Ber. 35. 2523.

шина—«вліяніе среды на скорость реакцій нѣкоторыхъ кетоновъ съ фенилгидразиномъ». Авторы рядомъ измѣреній констатируютъ необычайное вліяніе органическихъ растворителей—гексана, бензола, нитробензола и уксусной кислоты—на правильности взаимодѣйствія кетоновъ съ фенилгидразиномъ. То отношеніе скоростей циклическихъ кетоновъ другъ къ другу, которое было установлено предыдущими работами одного изъ авторовъ совмѣстно съ Е. Ельчаниновымъ для водно-спиртовыхъ растворовъ, совершенно измѣняетъ свой характеръ при переходѣ къ другимъ растворителямъ. Правило же о повышенной реакціонной способности циклическихъ кетоновъ не находится въ зависимости отъ свойствъ среды и проявляется во всѣхъ изученныхъ растворителяхъ.

15) Отъ имени Вл. В. Марковникова—«продукты окисленія ментона, пулегона и β-метилциклогексанона (продолженіе)». Въ настоящей статьѣ сообщаются результаты окисленія метилциклогексанона азотной кислотой. Въ противность утвержденіямъ Буво и Тетри, а также А. Сперанскаго, будто бы при этомъ окисленіи не получается и слѣдовъ α-метиладипиновой кислоты, а только одна β-кислота, Вл. Марковниковъ приводитъ данныя, показывающія ошибочность мнѣнія названныхъ химиковъ. Изслѣдуя тѣмъ же способомъ, какъ Буво и Тетри, Марковниковъ нашелъ, что α-и β-кислоты образуются почти въ равныхъ количествахъ. Какъ вторичный продуктъ окисленія образуется еще пировинная кислота.

16) Отъ имени Вл. В. Марковникова и студ. Г. Стадникова—«производныя гептанафтилена». Авторами описываются способы полученія и свойства ксантогеноваго эфира β-метилгексанола и полученнаго изъ него гептанафтилена $\gamma=\delta$. Исходя изъ этого нафтилена, получены два хлоргидрина, окись гептанафтилена и хлорокетонъ. Въ заключеніи статьи дѣлается попытка разъясненія, отчего зависятъ различія въ точкахъ кипѣнія и углахъ вращенія извѣстныхъ въ настоящее время гептанафтиленовъ.

17) Отъ имени Н. Я. Демьянова—«объ отношеніи іодюра $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH{-}CH_2J$ къ ѣдкому кали». Рядомъ превращеній $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} \rightarrow$

$$\rightarrow \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CHCN \rightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2NH_2 \rightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2OH$$

былъ приготовленъ спиртъ, кипящій при 122°—124°. Изъ спирта, дѣйствіемъ іода и фосфора, полученъ іодюръ, кипящій при 134°. При дѣйствіи на іодюръ измельченнаго ѣдкаго кали получается углеводородъ, сгущающійся въ охладительной смѣси въ безцвѣтную жидкость. При подливаніи къ охлажденному эфирному раствору углеводорода брома до появленія красноватой окраски, образуется бромюръ, остающійся при испареніи эфира въ видѣ пластинчатыхъ кристалловъ. Перекристаллизованный изъ горячаго спирта бромюръ плавится при 52°, очень летучъ, запахъ его вызываетъ слезы. Составъ бромюра $C_4H_6Br_2$ (по полному анализу), молекулярный вѣсъ 213—222 (кріоскоп. путемъ), вмѣсто вычисленнаго 214. Подвергнутый дѣйствію избытка брома въ хлороформномъ растворѣ бромюръ присоединяетъ бромъ съ образованіемъ кристалловъ, сходныхъ съ четырехбромистымъ эритреномъ по виду и т. пл. 115°—116°.

Приведенные факты позволяютъ считать углеводородъ, образующійся при дѣйствіи ѣдкаго кали на $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!> CH—CH_2J$ за эритренъ и показываютъ непрочность группировки $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!> C{=}CH_2$,

18) Отъ имени Н. Я. Демьянова—«объ электролизѣ полиметиленкарбоновыхъ кислотъ». (Предварительное сообщеніе). Опираясь на работы Гамонэ, Петерсена и другихъ, особенно же Гофера и Моэста, были подвергнуты электролизу, съ цѣлью полученія алкоголей, растворы каліевыхъ солей полиметиленкарбоновыхъ кислотъ, содержащіе еще углекаліевую и кислую углекаліевую соль. Пока сдѣланы опыты съ кислотами триметиленкарбоновой, тетраметиленкарбоновой и гексаметиленкарбоновой. Во всѣхъ случаяхъ удалось обнаружить образованіе спиртовъ, содержащихъ углерода на одинъ атомъ менѣе, чѣмъ въ первоначально взятой кислотѣ, и сложныхъ эфировъ этихъ спиртовъ съ исходными кислотами. Такъ изъ триметиленовой кислоты получается при этомъ аллиловый спиртъ (вмѣсто $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!> CH.OH$) и продуктъ его окисленія—акролеинъ. Изъ гексаметиленкарбоновой кислоты циклогексанолъ $\begin{matrix} CH_2—CH_2—CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2—CH_2—CH.OH \end{matrix}$, который былъ переведенъ окисленіемъ въ циклогексанонъ, а этотъ

послѣдній характеризованъ полученіемъ изъ него дибензальнаго производнаго

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-C{=}CHC_6H_5 \\ \;|\qquad\qquad\quad\;\; | \\ CH_2-C\;-\!\!-\;CO \\ \qquad\;\;\| \\ \qquad CHC_6H_5 \end{array}$$

, представляющаго иглы желтаго цвѣта, плавящіяся при 118°. Изъ тетраметиленкарбоновой кислоты полученъ спиртъ C_4H_8O и сложный эфиръ его съ тетраметиленкарбоновой кислотой. Такъ какъ послѣдній опытъ былъ произведенъ пока съ небольшими количествами кислоты, то строеніе спирта слѣдуетъ установить дальнѣйшими опытами. Пока обнаружено, что при нагрѣваніи съ дымящей бромистоводородной кислотой спиртъ даетъ $CH_3-CHBr-CH_2-CH_2Br$. Такъ какъ Перкинъ показалъ, что подобнымъ же образомъ относится и

$$\begin{array}{l} CH_2-CH.OH \\ |\qquad\quad\; | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

, то есть вѣроятность, что получающійся при электролизѣ спиртъ одинаковъ со спиртомъ Перкина.

19) Отъ имени Н. Я. Демьянова—«о нѣкоторыхъ производныхъ гексаметилена». Съ цѣлью рѣшить вопросъ, не будетъ ли при дѣйствіи азотистой кислоты на аминъ

$$CH_2\left\langle\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{array}\right\rangle CH-CH_2NH_2$$

происходить перегруппировки съ переходомъ шестичленнаго кольца въ семичленное, былъ приготовленъ этотъ неизвѣстный еще аминъ, для чего пришлось получить и не приготовленный еще до сихъ поръ нитрилъ

$$CH_2\left\langle\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{array}\right\rangle CHCN.$$

Исходнымъ матеріаломъ служила гексагидробензойная кислота (отъ Кальбаума). Приготовленный изъ хлорангидрида ея амидъ, очищенный кристаллизаціей изъ горячей воды и плавившійся при 185°—186°, при перегонкѣ съ фосфорнымъ ангидридомъ далъ нитрилъ. Нитрилъ безцвѣтная жидкость съ характернымъ запахомъ, кипитъ при 185°—185,5° при 728 мм., при 0° застываетъ въ лучисто-кристаллическую массу, плавящуюся при 6°—7°, $d_{15}^{10} = 0{,}9268$, $d_{15}^{20} = 0{,}9182$.

При возстановленіи нитрила натріемъ въ алкогольномъ растворѣ полученъ аминъ $C_6H_{11}CH_2NH_2$. Это—безцвѣтная, густая жидкость съ не сильнымъ запахомъ; кипитъ при 163° при 740 мм., $d_{15}^{0} = 0{,}8896$, $d_{15}^{20} = 0{,}8738$; жадно притягиваетъ углекислоту, образуя твердую, трудно растворимую въ водѣ углекислую соль, кристаллизующуюся

въ иглахъ. Приготовлены и анализированы соли амина. Хлористоводородная соль довольно легко растворяется въ водѣ, представляетъ изъ себя пластинки, плавится при 254° въ черную жидкость. Хлороплатинатъ и хлораурать довольно трудно растворимы въ холодной водѣ, и прекрасно кристаллизуются изъ горячихъ растворовъ—первый въ шестисторонннхъ оранжевыхъ пластинкахъ, второй въ тонкихъ, очень длинныхъ листочкахъ.

При дѣйствіи на хлористоводородную соль амина азотносеребряной соли и нагрѣваніи образуются: въ небольшихъ количествахъ непредѣльный углеводородъ, кипящій при 113°—118°, и спиртъ, кипящій 184°—185° при 756 мм., съ запахомъ плесени; d_{15}^{15}=0,9578, d_{15}^{0}=0,9717. По свойствамъ спиртъ сходенъ съ полученнымъ В. В. Марковниковымъ суберильнымъ алкоголемъ, которому В. В. Марковниковъ даетъ т. кип. 184°—185° при 755 мм. и d_{15}^{15}=0,9595.

При окисленіи спирта хромовой смѣсью получается нейтральный продуктъ кетоннаго характера, соединяющійся съ $NaHSO_3$ въ кристаллическое соединеніе. Выдѣленный растворомъ соды при нагрѣваніи продуктъ послѣ высушиванія кипитъ при 176°—179°, имѣетъ мятный и кетонный запахъ и даетъ семикарбазонъ, плавящійся при 156°, и дибензольное производное, плавящееся при 107°, т. е. при тѣхъ же температурахъ, какъ и соотвѣтственныя производныя суберона. Если дальнѣйшія изслѣдованія установятъ внѣ всякихъ сомнѣній то, что теперь уже весьма вѣроятно, т. е. что полученный мной алкоголь есть суберильный, то изслѣдованная реакція представитъ весьма интересный случай перехода шестичленнаго кольца въ семичленное при низкой, сравнительно, температурѣ. Изслѣдованіе продолжается.

20) Отъ имени И. В. Егорова—«о дѣйствіи азотноватой окиси на непредѣльныя кислоты ряда $C_nH_{2n-2}O_2$». При насыщеніи азотноватой окисью акриловометиловаго эфира и акриловой кислоты, получены продукты, состоящіе изъ смѣси продуктовъ присоединенія N_2O_4 и HNO_3. При возстановленіи продуктовъ присоединенія получена β-амидо-α-оксипропіоновая кислота.

21) Отъ имени К. В. Харичкова—«нѣсколько замѣчаній по поводу сообщенія проф. Зелинскаго о превращеніи углеводородовъ природной нефти въ жирныя кислоты и жиры». Въ 1897—1898 гг., занимаясь изслѣдованіемъ нефтяныхъ кислотъ и ихъ производныхъ, я обратилъ, между прочимъ, вниманіе на глицериды, полученные мною продолжительнымъ нагрѣваніемъ глицерина съ кислотою въ

эквивалентныхъ количествахъ. Всѣ мои опыты были описаны въ моей книгѣ «О примѣненіи нефтяныхъ продуктовъ для пропитыванія желѣзнодорожныхъ шпалъ», откуда привожу подлинную выписку: «весьма замѣчательны также глицериновые эфиры или глицериды, это—настоящіе искусственные жиры изъ нефти. Получаются непосредственнымъ нагрѣваніемъ кислоты съ глицериномъ въ продолженіе двухъ недѣль, представляютъ собою тягучія жидкости, по консистенціи напоминающія рыбій жиръ». Полученные мною препараты искусственнаго жира были выставлены на кавказской юбилейной выставкѣ въ 1901 году.

Мой препаратъ жира, приготовленный въ 1897 году, имѣлъ послѣ обработки спиртомъ (для отдѣленія избыточнаго глицерина и нефтяной кислоты) удѣльный вѣсъ 1,0094 и по консистенціи вполнѣ напоминалъ рыбій жиръ. Обладалъ темнымъ цвѣтомъ, не поддающимся отбѣлкѣ обычными реактивами (H_2SO_4,$K_2Cr_2O_7$ и пр.), и не имѣлъ вкусовыхъ качествъ, которыя дали бы основаніе видѣть въ этихъ веществахъ матеріалъ, способный замѣнять растительные и животные жиры; зато имѣются всѣ данныя для пользованія имъ въ качествѣ смазочнаго матеріала. Химическія константы оказались слѣдующія: коэффиціентъ омыливанія 180, іодное число 1,1.

Излагаемый проф. Зелинскимъ путь перехода отъ нефти къ глицеридамъ, исходя изъ хлорюровъ и переходя при помощи реакціи Гриньяра къ кислотамъ, примѣняя столь мало доступные реагенты, какъ эфиръ и металлическій магній, отнюдь не можетъ считаться методомъ, примѣнимымъ въ техникѣ [1]).

Мало того, въ подобномъ методѣ едва ли можетъ явиться въ данное время какая-либо потребность по той причинѣ, что нефтяныя кислоты представляютъ отбросъ, почти не имѣющій техническаго примѣненія. По этой причинѣ, для полученія глицеридовъ въ индустріальномъ размѣрѣ нужно исходить не изъ нефти, а изъ готовыхъ нефтяныхъ кислотъ, имѣющихся въ большомъ изобиліи въ видѣ щелочныхъ отбросовъ отъ очистки керосина.

По моему мнѣнію, преждевременнно также говорить о возможномъ значеніи глицеридовъ нафтеновыхъ кислотъ, такъ какъ опытъ показалъ большія трудности очистки и устраненія нефтяного, свойственнаго свободнымъ кислотамъ, вкуса и запаха. Но въ лабораторной практикѣ глицериды могутъ, я думаю, особенно въ виду легкости

---

[1]) Не говоримъ уже о томъ, что хлорированіе нафтеновъ, требующее исключительныхъ условій, никогда не проходитъ гладко.

ихъ полученія, сослужить службу въ качествѣ соединеній, допускающихъ легкое раздѣленіе кислотъ по выработанному мною методу [1]) осажденія спиртомъ изъ раствора въ сивушномъ маслѣ или амиловомъ алкоголѣ. Опыты въ этомъ направленіи производятся мною въ лабораторіи Владикавказской жел. дор.

22) Отъ имени К. В. Харичкова—«гипсъ изъ Шаро-Аргунскаго ущелья (близъ урочища «Шатой» въ 55 вер. отъ Грознаго, Терской области)». Составъ этого гипса, неправильно принимаемаго мѣстными жителями за цементъ, по анализу, выполненному въ Грозненской лабораторіи Владикавказской желѣзной дороги, слѣдующій:

песку	1,6%	сѣрной кислоты (SO_3)	35,25%
извести	32,71%	влажности	3,50%
углекислоты	14,00%	кремнекислоты растворимой	8,90%
глинозема	2,84%	щелочей	1,20%

Показанному количеству сѣрной кислоты соотвѣтствуетъ 24,85% извести, или 60,35% гипса, въ зависимости отъ чего составъ минерала выразится въ техническомъ смыслѣ:

сѣрнокислой извести (гипса)	60,35%
остальныхъ примѣсей	39,65%

Мѣстность, гдѣ обнаружены залежи гипса, находится приблизительно въ 55 верстахъ къ югу отъ Грознаго въ ущельѣ (бывшій Шатойскій округъ), на восточномъ склонѣ горы Комса-лашъ. Пластъ, мощностью до 1,5 футовъ, обнажается въ названномъ ущельѣ. Геологически не изслѣдованъ.

Гипсъ давно уже эксплоатируется, и, какъ сообщаютъ, онъ служилъ даже матеріаломъ для постройки моста черезъ ущелье.

Полученъ 104-й протоколъ засѣданія Отдѣленія Химіи Императорскаго Общества любителей Естествознанія, Антропологіи и Этнографіи отъ 27-го февраля 1903 г. Протоколъ содержитъ доклады О. И. Прянишникова и Вл. В. Марковникова.

ОПЕЧАТКА.

Въ статьѣ И. Шиндельмейзера, выпускъ 1, стр. 76, строка 19 сверху, вмѣсто 300° слѣдуетъ 30°.

---

[1]) См. протоколъ ноябрьскаго засѣданія 1902 г. Р. Ф. Х. О., работа К. В. Харичкова и студ. Волоховича: «опытъ дробнаго осажденія высококипящихъ фракцій нефти при помощи смѣсей амиловаго и этиловаго спиртовъ».

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

334. О законѣ Трутона и другихъ константахъ, наблюдаемыхъ при температурахъ кипѣнія.

В. Я. Курбатова.

Изъ ученія о приведенныхъ состояніяхъ Фанъ деръ Ваальса слѣдуетъ рядъ законовъ, по которымъ различныя свойства тѣлъ оказываются для всѣхъ одинаковыми функціями приведенныхъ температуръ. Чтобы провѣрить или наблюдать эти законы, необходимо сравнивать свойства тѣлъ при одинаковыхъ приведенныхъ температурахъ. Оказывается, что температуры кипѣнія тѣлъ при нормальномъ давленіи какъ разъ одинаковыя приведенныя ($^2/_3$ критической). Это замѣчательное совпаденіе было подмѣчено Гульдбергомъ [1]) и хотя на него приходится смотрѣть лишь какъ на чисто эмпирическое совпаденіе, но, какъ видно будетъ дальше, исключеній изъ него очень мало. Понятно, что сравнивая свойства тѣлъ при температурахъ кипѣнія, мы получаемъ весьма простыя законности. Изъ числа ихъ одна—зависимость скрытой теплоты испаренія отъ температуры—давно была замѣчена изслѣдователями. Этотъ законъ былъ найденъ Депре [2]) и значительно позже Трутономъ [3]), по имени котораго его и называютъ. Выражается онъ такъ: молекулярная скрытая теплота испаренія пропорціональна абсолютной температурѣ кипѣнія.

Законъ Трутона много разъ провѣряли, потому что скрытую теплоту испаренія не разъ опредѣляли при термохимическихъ из-

---

[1]) Zeit. phys. Ch. 5. 374.

[2]) Ann. Chim. Phys. 24, 223. *1823*.

[3]) Philos. Mag. [5] 18. 54.

слѣдованіяхъ. А сверхъ того этотъ законъ весьма важенъ, такъ какъ при помощи его можно опредѣлить, одинаковы ли при температурѣ кипѣнія молекулы жидкости и пара, изъ нея образовавшагося. Въ одной изъ моихъ работъ [1]) были собраны всѣ данныя по опредѣленію скрытыхъ теплотъ испаренія. Было показано, что для всѣхъ изслѣдованныхъ нормальныхъ случаевъ испаренія, т. е. когда молекулярный вѣсъ жидкости и пара одинаковъ, $m\rho = kT$, гдѣ k число, близкое къ 21. Разъ она была значительно больше, то и при помощи другихъ методовъ можно было удостовѣриться, что при испареніи происходила диссоціація жидкихъ молекулъ. А если была ниже 21, то оказывалось, что плотность пара была выше принимаемой изъ молекулярнаго вѣса; при подстановкѣ же опытной величины получалось число опять-таки выше 21.

Законъ Трутона, конечно, приближенный законъ, а величина константы колеблется въ нѣкоторыхъ предѣлахъ. Для примѣненій же этого закона (хотя бы для сужденія объ ассоціаціи жидкостей) важно опредѣлить предѣлы, въ которыхъ колеблется константа для нормальныхъ случаевъ.

Если пересмотрѣть таблицу, помѣщенную въ упомянутой работѣ, то мы увидимъ, что отъ числа 21 отклоняются значительно константы либо раннихъ наблюдателей, работавшихъ малоточными методами, какъ 22 для брома (данное Эндрью), либо въ тѣхъ случаяхъ, когда сомнительно, чтобы вещества были чисты, какъ напр., амиленъ у Бертело, хлористая сѣра у Ожье, хлористый этилъ и треххлористый фосфоръ у Реньо и т. д. (Первыя два тѣла и не были помѣщены въ таблицѣ).

Непонятнымъ исключеніемъ были данныя М. Маршалль. Она получила для пропіоновометиловаго эфира 22, а для уксуснопропиловаго 22,5. Эти величины странно выдѣлялись изъ величинъ константъ другихъ сложныхъ эфировъ, изслѣдованныхъ М. Маршалль и Р. Шиффомъ. Для всѣхъ этихъ эфировъ (30) константа заключалась въ предѣлахъ отъ 21,4 до 20,4. Числа же М. Маршалль вообще были выше чиселъ другихъ наблюдателей. Такъ для муравьиновоэтиловаго эфира М. Маршалль даетъ 21,1, Шиффъ—20,8, для уксусноэтиловаго Маршалль—21,9, Шиффъ—20,8, для пропіоновоэтиловаго—21 и для уксуснопропиловаго—20,9 по Шиффу, числа Маршалль приведены выше. Эти два исключенія были тѣмъ болѣе

[1]) Ж. Р. Х. О. 34, 271.

странны, что сложные эфиры, какъ показали Рамзай и Шильдсъ [1]),— типично неассоцiированныя жидкости.

Мнѣ удалось уже показать при изслѣдованiи анилина [2]), какiя ошибки можетъ давать методъ Маршалль, такъ какъ она не обращала вниманiя на теплопроводность жидкости. Поэтому можно считать столь рѣзкiя исключенiя для указанныхъ эфировъ случайными совпаденiями опытовъ и принимать для эфировъ данныя Шиффа.

Гораздо значительнѣе другое отступленiе. Если сравнить данныя Шиффа для бензольныхъ углеводородовъ, то мы увидимъ, что константа уменьшается по мѣрѣ увеличенiя молекулярнаго вѣса. Для бензола константа 20,5, толуола—20,4, этилбензола—19,9, метаксилола—20,5, пропилбензола—20, псевдокумола—19,6, цимола—19,8. Тоже, хотя не столь рѣзко, у сложныхъ эфировъ, для низшихъ изъ нихъ Шиффъ даетъ 21,0—20,8, а для высшихъ 20,6—20,4. Можно было бы подумать, что по мѣрѣ увеличенiя молекулярнаго вѣса, увеличивается степень ассоцiацiи жидкости. Такое предположенiе маловѣроятно, потому что вообще, да это и a priori ясно—чѣмъ выше молекулярный вѣсъ, тѣмъ степень ассоцiацiи ниже.

Шиффъ опредѣлялъ скрытую теплоту испаренiя по способу смѣшенiя, т. е. скрытая теплота испаренiя получалась какъ разность полной скрытой теплоты и испаренiя и полной теплоемкости. Если температура кипѣнiя была выше 140°, то Шиффъ не измѣрялъ полной теплоемкости, но вычислялъ по своей формулѣ изъ данныхъ при низшихъ температурахъ [3]).

Я уже въ предыдущей работѣ [4]) показалъ, что формула Шиффа неточна. Именно, для псевдокумола я получилъ изъ опыта $c_{18}^{168} = 0{,}4773$ вмѣсто числа Шиффа 0,4899. Понятно, если Шиффъ принималъ теплоемкость больше, чѣмъ слѣдуетъ, то скрытая теплота испаренiя была получена меньше, чѣмъ слѣдуетъ. Чтобы провѣрить это, я опредѣлилъ скрытую теплоту испаренiя псевдокумола.

Опыты были произведены съ тѣми же порцiями псевдокумола, какъ и опредѣленiе теплоемкости [5]).

---

[1]) Zeit. phys. Ch. 15. 99.
[2]) Ж. Р. Х. О. 34. 766.
[3]) Lieb. Ann. 234. 338. *1886*.
[4]) Ж. Р. Х. О. 35. 119.
[5]) Ж. Р. Х. О. 35. 119.

*

№ 136. Приборы какъ въ № 60 (работы надъ анилиномъ). Фракція 169,9°—170,4°. Давленіе 761,2. Температура кип. 169,5°. Водяное число 3760. Перегнано псевдокумола 64,308. $T - t_0 = 2,4946°$.

$$\int c dt + \rho = 146 \text{ кал.}$$

$$\int_{18,8}^{169,5} c dt = 72,1 \qquad \rho = 146 - 72,1 = 73,9.$$

№ 140. Приборы какъ въ № 53 (работы надъ анилиномъ). Фракція 169,4°—169,9°. Давленіе 760,7 мм. Темп. кип. 169,2°. Водяное число 3736 мм. Перегнано псевдокумола 44,635 гр. $T - t_0 = 1,7457°$.

$$\int c dt + \rho = 146,1 \text{ кал.} \int_{17}^{169} c dt = 72,7 \text{ кал.}$$

$$\rho = 146,1 \text{ кал.} - 72,6 \text{ кал.} = 73,5 \text{ кал.}$$

Среднее изъ двухъ опытовъ 73,7 кал. и константа Трутона равна

$$K_{\text{т}} = \frac{73,7 \times 120}{442,8} = 20,0$$

Итакъ мы получили величину выше числа Шиффа (19,6), хотя все же низкую. Это пониженіе константы объясняется тѣмъ, что вообще по мѣрѣ увеличенія молекулярнаго вѣса въ рядахъ гомологовъ приведенныя температуры кипѣнія повышаются.

Это легко замѣтить въ рядахъ: 1) хлора, брома, іода; 2) простыхъ эфировъ, 3) сложныхъ эфировъ, 4) меркаптановъ, 5) аминовъ.

Понятно, что при болѣе высокихъ приведенныхъ температурахъ плотности насыщенныхъ паровъ выше нормальныхъ, а константа Трутона получается ниже той, которую мы наблюдаемъ у низшихъ членовъ ряда. Какъ разъ подобное явленіе замѣчается въ рядѣ сложныхъ эфировъ. Чтобы дополнить изслѣдованія Шиффа и Лугинина въ этомъ рядѣ веществъ я опредѣлилъ скрытую теплоту испаренія бензойноэтиловаго эфира. Это вещество представляло еще и тотъ интересъ, что не было извѣстно, ассоціированы ли молекулы бензойнокислыхъ эфировъ, а между тѣмъ они часто употребляются въ лабораторной практикѣ.

Скрытая теплота была опредѣлена для той же порціи, которая была употреблена для опредѣленія теплоемкости. Средняя теплоемкость отъ 19° до 210° изъ опыта оказалась равной 0,4501 вмѣсто 0,4598 по Шиффу.

№ 11. Приборы какъ въ опытѣ № 53 [1]). Давленіе 764 мм. Темп. кип. 212,7°. Водяное число 3754. Перегнано эфира 85,35 гр. $T - t_0 = 3{,}4322°$; $T - t_0$ испр $= 3{,}4252°$.

$$\int cdt + \rho = 150{,}7 \text{ кал.}$$

$$\int_{19,7}^{212.7} cdt = 86{,}9 \text{ кал.}; \ \rho = 63{,}8 \text{ кал.}$$

№ 12. Приборы, какъ въ опытѣ № 19. Давленіе 774 мм. Темп. кип. 213,3° Водяное число 3795 гр. Перегнано эфира 77,41 гр. $T - t_0 = 3{,}1142°$; $T - t_0$ испр. $= 3{,}100°$

$$\int cdt + \rho = 151{,}9 \text{ кал.}$$

$$\int_{19,1}^{212,3} cdt = 87{,}0 \text{ кал.} \ \rho = 64{,}9 \text{ кал.}$$

№ 14. Приборы какъ въ опытѣ № 53. Давленіе 764 мм. Темп. кип. 212,5°. Водяное число 3760. Перегнано эфира 83,41. $T - t_0 = 3{,}3686$. $T - t_0$ испр. $= 3{,}362$.

$$\int cdt + \rho = 151{,}5 \text{ кал.}$$

$$\int_{20}^{212,5} cdt = 86{,}6 \text{ кал.} \ \rho = 64{,}9 \text{ кал.}$$

Среднее изъ трехъ опытовъ 64,4 съ наибольшимъ отклоненіемъ въ 1%, что и понятно, такъ какъ ошибка 0,4% [2]) въ величинѣ полной скрытой теплоты испаренія даетъ ошибку 1% въ искомой величинѣ. Константа Трутона равна

$$K_{\text{T}} = \frac{64{,}4 \times 150}{486} = 19{,}9.$$

Если бы была принята величина теплоемкости изъ формулы Шиффа, то получилось $\rho = 62{,}9$ и $K_{\text{T}} = 19{,}3$. Такимъ образомъ, даже въ ряду гомологовъ константа Трутона нѣсколько измѣняется, уменьшаясь по мѣрѣ увеличенія молекулярнаго вѣса. Но колебанія константы совсѣмъ не такъ велики.

За послѣднее время появились работы Лугинина [3]) и Мабери и Гольдштейна. Первый опредѣлилъ скрытыя теплоты испаренія и получилъ слѣдующія константы Трутона: для ортотолуидина—21,6; для метиланилина—21,8; для диметиланилина—21; для диметилорто-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 34. 766.

[2]) Средняя возможная при такихъ измѣреніяхъ.

[3]) Ann. Chim. Phys. 27. 105.

толуидина—20,8; для дихлороуксусной кислоты—21,7; для пропіоновой кислоты—16,3; для диметилацетоксима—23,7; для анизола—20,6; для бутиронитрила—20,3; для нитробензола—20,7.

Изъ этихъ веществъ: замѣщенные анилины, дихлороуксусная кислота, оксимъ, нитрилы и нитробензолъ—болѣе или менѣе ассоціированы въ жидкомъ состояніи, но при температурѣ кипѣнія (сравнительно высокой) сложныя молекулы почти нацѣло диссоціированы. Пропіоновая, какъ и прочія кислоты, ассоціирована и въ парообразной фазѣ. Мабери и Гольдштейнъ [1]) изслѣдовали углеводороды нефти и получили слѣдующія константы: гексанъ—19,7; гептанъ—20,0; октанъ—20,3; диметилпентаметиленъ—21,8; гексаметиленъ—21,3; метилгексаметиленъ—20,5; диметилгексаметиленъ—20,6. Эти два изслѣдованія только подтвердили всѣ прежніе выводы. Сверхъ того, я опредѣлилъ скрытую теплоту испаренія ртути [2]), типично неассоціированнаго вещества по современнымъ представленіямъ и получилъ константу 21,5.

Такъ что, на основаніи опытныхъ данныхъ, можно считать, что для нормальныхъ случаевъ испаренія средняя величина константы Трутона 20,7 и отклоненія отъ этой средней величины не превосходятъ 3—4%.

Вотъ что даетъ опытъ. Теперь слѣдуетъ обратиться къ теоріи, чтобы выяснить, насколько возможно предвидѣть этотъ законъ въ связи съ другими правильностями, наблюдаемыми при температурѣ кипѣнія. Законъ былъ найденъ въ 1884 году изъ сравненія опытныхъ данныхъ Трутономъ. Нѣсколько позже нашли связь его съ другими правильностями и начали дѣлать попытки вывести его теоретически изъ другихъ болѣе общихъ законовъ. Первый выводъ былъ предложенъ въ первоначальной формѣ Бути и дополненъ Де-Геeномъ и Рамзаемъ.

Онъ былъ основанъ на правильности измѣненія точекъ кипѣнія при измѣненіи давленія. Другой выводъ былъ сдѣланъ Фантъ Гоффомъ и Нернстомъ изъ ученія о приведенныхъ состояніяхъ Фанъ-деръ-Ваальса. Эти выводы были приведены въ моей статьѣ и относительно ихъ сдѣлалъ замѣчаніе проф. П. Котурницкій, увидѣвшій въ нихъ «мою» попытку установить законъ Трутона, «какъ общій законъ нормальныхъ жидкостей» на «основаніи чисто теоретическихъ соображеній». Но тамъ нигдѣ не было сказано «о теоретиче-

---

[1]) Amer. Chem. Jour. 28. 66. *1902*.

[2]) Ж. Р. Х. О. 34. 665.

скомъ, на основаніи однихъ законовъ термодинамики», выводѣ этого закона.

Въ избѣжаніе недоразумѣній слѣдуетъ нѣсколько подробнѣе разобрать оба вывода, чтобы показать, что они суть простое приложеніе ученія о приведенныхъ состояніяхъ. Вмѣстѣ съ тѣмъ легко можно будетъ выяснить связь между этимъ правиломъ и другими правильностями, наблюдаемыми при температурѣ кипѣнія. Что касается до правила Гульдберга, которое даетъ возможность сдѣлать эти выводы, то въ первомъ столбцѣ таблицы на стр. 331 имѣются всѣ извѣстныя величины $T:Tk$, гдѣ T температура кипѣнія при атмосферномъ давленіи, а Tk — критическая температура. Отклоненій больше 10% отъ величины 0,666 весьма немного, да и тѣ замѣчаются лишь для простыхъ тѣлъ и простѣйшихъ соединеній (CS_2, H_2S, H_2O, HCl).

Подставивъ въ равенство Клаузіуса Клапейрона $m\rho = \frac{RT}{p}$ (1), получимъ:

$$m\rho = RT \frac{dp}{p} \cdot \frac{T}{dt} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

или же

$$m\rho = \frac{RT}{p} \frac{dlgp}{dlgT} .$$

По второму закону ученія о приведенныхъ состояніяхъ, при равныхъ приведенныхъ температурахъ всѣ вещества обладаютъ одинаковой приведенной упругостью насыщеннаго пара. Если по абсциссамъ откладывать приведенныя температуры, а по ординатамъ приведенныя давленія, то мы получимъ ортометрическую кривую Рамзая и Юнга, общую для всѣхъ жидкостей. Такъ же общую кривую мы получимъ, если вмѣсто прежнихъ величинъ будемъ откладывать ихъ логариѳмы. Логариѳмы приведенныхъ температуръ и давленій получаются изъ логариѳмовъ абсолютной температуры и давленія при вычитаніи соотвѣтственно логариѳма критической температуры и давленія. Понятно, что кривыя, представляющія зависимость температуры и давленія, если вмѣсто чиселъ будутъ логариѳмы, получаются изъ кривой логариѳмовъ приведенныхъ величинъ при измѣненіи начала координатъ для каждаго тѣла на величины логариѳмовъ его критическихъ температуръ и давленія.

Такъ что эти кривыя будутъ одинаковы по формѣ и только различно расположены въ пространствѣ. Изъ предыдущаго ясно, что при равныхъ приведенныхъ температурахъ эти кривыя будутъ имѣть равную производную $\frac{dlgp}{dlgT}$, а вѣдь это то же самое, какъ и $\frac{dp}{p} \cdot \frac{T}{dt}$.

Слѣдовательно, въ (3) — $mp = kT$. [1]).

Такимъ образомъ, выводъ Фантъ Гоффа и Нернста есть приложеніе второго закона Фанъ-деръ-Ваальса ученія о приведенныхъ состояніяхъ и возможенъ онъ, если только принимать правило Гульдберга вѣрнымъ при температурѣ кипѣнія.

Выводъ закона Трутона, такъ какъ онъ сдѣланъ Бути и Де Геенъ, дѣйствительно въ настоящее время кажется страннымъ и едва ли заслуживаетъ названіе вывода. При атмосферномъ давленіи изъ (2) получается:

$$mp = k \, . \, T \frac{dp}{dt} \, .$$

$T \frac{dp}{dt}$, какъ показали Де Геенъ и Рамзай, при атмосферномъ давленіи одинаково для всѣхъ жидкостей.

Эта константность была найдена опытнымъ путемъ. Такъ что все равно, считать ли законъ Трутона слѣдствіемъ постоянства величины $T \frac{dp}{dt}$ (— константа Рамзая и Юнга) или наоборотъ. Исторически однако дѣло обстоитъ такъ. На законъ Трутона смотрѣли, какъ на случайное совпаденіе, а зависимость давленія насыщенныхъ паровъ отъ температуры искали давно. Исходною точкой вывода Бути былъ законъ Дальтона, по которому $\frac{dp}{dt}$ должно быть одинаково для всѣхъ тѣлъ при равныхъ температурахъ. Законъ Дальтона оказался невѣрнымъ и такъ же невѣрнымъ равенство Бути $\frac{mp}{T^2} = \text{const}$.

Стали искать новое соотношеніе и Де Геенъ и Рамзай одновременно нашли, что $T \frac{dp}{dt}$ постоянно при данномъ давленіи. На самомъ дѣлѣ и правило Де Геена и Рамзая есть просто слѣдствіе константности $\frac{dlgp}{dlgT}$ или $\frac{dp}{p} \cdot \frac{T}{dt}$ при атмосферномъ давленіи. Понятно, разъ p одно и то же, то и $\frac{dp}{dt}\ T = \text{const.}$, слѣдовательно и $mp = kT$.

Такимъ образомъ оба вывода являются однимъ и тѣмъ же, только изложеннымъ въ различной формѣ.

Изъ этого же второго закона Фанъ-деръ-Ваальса слѣдуютъ еще нѣкоторыя правильности, давно уже замѣченныя наблюдателями.

---

[1]) Въ статьѣ автора досадная опечатка (Ж. Р. Х. О. 34, 270) въ выводѣ вмѣсто $\frac{dlgp}{dlgt}$ напечатано $\frac{lgp}{lgt}$.

Такъ, кривыя температуръ кипѣнія получаются изъ ортометрической кривой черезъ умноженіе ординатъ и абсциссъ соотвѣтственно на величины критической температуры и давленія. Такъ какъ большинство изслѣдованныхъ тѣлъ имѣютъ близкія критическія температуру и давленіе, то понятно, что для нихъ получаются весьма похожія кривыя. А это уже давно замѣтилъ Реньо [1]); онъ говоритъ, что «кривыя температуръ кипѣнія вообще не пересѣкаются».

Слѣдовательно, при температурѣ кипѣнія мы имѣемъ правило Гульдберга, чисто эмпирическое, изъ него вытекаютъ слѣдующія константы.

1) Законъ де-Гена-Рамзая $\frac{dt}{dt} . T = \text{const}$.

2) $\frac{dp}{dt} . \frac{T}{p}$ или $\frac{dlgp}{dlgT} = \text{const}$.

3) Правило Реньо.

4) Законъ Трутона $m\rho = kT$.

5) Такъ какъ при испареніи подъ атмосфернымъ давленіемъ внѣшняя молекулярная скрытая теплота испаренія равна $m\rho_e = 2T$, то

6) Внутренняя скрытая теплота испаренія $21T - 2T = 19T$ и

7) Отношеніе всей работы испаренія по внутренней $\frac{m\rho}{m\rho_i} = \frac{21T}{2T} = 10{,}5T$, правило Рамзая и Юнга.

8) Можно также сравнивать отношеніе внѣшней и внутренней работы испаренія $\frac{19T}{2T} = \text{const}$.

9) Уравненіе Клапейрона можно представить такъ $\frac{\rho}{\sigma - \varsigma} = AT\frac{dp}{dt}$, иначе $\frac{\rho}{\sigma - \varsigma} = \text{const}$.

Изъ всѣхъ доказательствъ существованія ассоціированныхъ жидкостей, самыми серьезными являются тепловыя измѣренія. Даже отклоненія капиллярнаго коэффиціента Рамзая, давшія возможность количественнаго вычисленія величины ассоціаціи, всего лишь эмпирическое совпаденіе, и не неизбѣжно объяснять эти отклоненія существованіемъ сложныхъ молекулъ. А, если мы можемъ вычислить скрытую теплоту испаренія жидкости, а изъ опыта получаемъ величину больше теоретической, то единственное возможное объясненіе есть признаніе диссоціаціи сложныхъ молекулъ. Такъ же мнѣ удалось показать, что аномальный максимумъ теплоемкости анилина обусловленъ диссоціаціей сложныхъ молекулъ [2]). Фактъ ассоціаціи

---

[1]) Mém. d. l'Acad. Fr. 26.

[2]) Ж. Р. Х. О. 34. 766.

жидкости былъ окончательно выясненъ Рамзаемъ и Юнгомъ въ классическомъ изслѣдованіи «on dissociation and evaporation» [1]). Они опытнымъ путемъ нашли тѣ константы, которыя были приведены выше, какъ слѣдствія правила Гульдберга и 2-го закона приведенныхъ состояній. Это были: $T \frac{dp}{dt} = \text{const}$; $\frac{\rho}{(\sigma - \varsigma)} = \text{const}$ и наконецъ $\frac{\rho}{\rho_e} = \text{const}$.

Рамзай и Юнгъ нашли, что исключенія изъ этихъ правилъ составляютъ лишь диссоціирующія вещества (NH_4Cl, N_2O_4) и гидроксилъ содержащія жидкости. Отсюда по аналогіи легко было вывести заключеніе, что аномаліи при испареніи послѣднихъ веществъ зависятъ оттого, что молекулы ихъ ассоціированы.

Интересъ изслѣдованія этихъ константъ состоитъ въ томъ, что 1) онѣ подтверждаютъ ученіе о приведенныхъ состояніяхъ Фанъ деръ-Ваальса, 2) въ томъ, что исключенія изъ нихъ указываютъ на ассоціацію жидкихъ молекулъ.

Для второй цѣли пригодны всѣ равенства, но важно опредѣлить, которое изъ нихъ практически наиболѣе удобно. Самыми простыми изъ нихъ являются два: законъ Трутона и законъ де Геена-Рамзая.

Въ нижеслѣдующей таблицѣ (стр. 331) помѣщены всѣ извѣстныя данныя въ первомъ столбцѣ $T : T_k$, гдѣ T—температура кипѣнія и T_k — критическая температура; во второмъ величины $T \frac{dp}{dt}$; въ третьемъ константы Трутона; въ четвертомъ отмѣчено ассоціирована ли жидкость (на основаніи капиллярныхъ константъ и критическихъ данныхъ). Такъ какъ не всегда измѣряли кривую кипѣнія при давленіяхъ выше атмосфернаго, то при нѣкоторыхъ тѣлахъ обозначено, что $T \frac{dp}{dt}$ выше величины для давленій въ 700 мм.

Изъ перваго столбца видно, что T/T_k отклоняется сильно отъ $^2/_3$ только для нѣкоторыхъ простыхъ тѣлъ (O_2, Ar, Kr, Z, Cl, Br) и простыхъ соединеній (CS_2, N_2O, HCl, H_2O, H_2S, CH_4, NH_3). Эти отклоненія мы должны конечно, принять во вниманіе при разсмотрѣніи правила Де Геена Рамзая и закона Трутона. Замѣчу, что ассоціированныя и диссоціирующія жидкости не составляютъ исключенія изъ этого правила. Казалось бы, что гораздо проще изучать величины $T \frac{dp}{dt}$, чѣмъ константы Трутона. Но на самомъ дѣлѣ оказывается, что 1) веще-

---

[1]) Philos. Mag. 20, 21, 22.

ство не такъ легко получить въ чистомъ видѣ, а это сильно вліяетъ на кривую температуръ кипѣнія; 2) температура особенно для низкокипящихъ веществъ мало мѣняется съ давленіемъ, такъ что ошибки въ опредѣленіи дѣлителя дроби очень велики; 3) величина $T\frac{dp}{dt}$ сильно измѣняется по кривой, а измѣрять температуры кипѣнія при повышенномъ давленіи не такъ просто.

Наоборотъ: 1) нечистота вещества сравнительно мало вліяетъ на величину скрытой теплоты испаренія, 2) величина ρ мало измѣняется съ температурой, поэтому, хотя приведенная температура и не $^2/_3$, величина получается близкая къ нормальной, 3) скрытая теплота диссоціаціи весьма замѣтна по сравненію со скрытой теплотой испаренія.

Для иллюстраціи второго пункта я привожу маленькую табличку, изъ которой видно, какъ измѣняются съ давленіемъ (температурой) величины $T\frac{dp}{dt}$ быстро и ρ—медленно.

Таблица I.

Эфиръ этиловый (Рамзай и Юнгъ [1]).

Давленіе.	184,9	290,8	439,8	—	921,0	1276	1734	2304
Температура	0	10	20	30	40	50	60	70
$T\frac{dp}{dt}$	2414	3594	5154	7187	9753	12952	16856	21544
ρ	93,3	90,8	87,9	85,6	83,2	81,0	78,8	76,4

Изъ таблицы (2) видно, что отклоненія отъ нормальной величины $T\frac{dp}{dt}$ —параллельны отклоненіямъ въ константѣ Трутона. Ассоціированныя жидкости имѣютъ константу Рамзая-Де-Геена, такъ же какъ и константу Трутона значительно выше нормальной, напр. спирты, кислоты, вода и т. д. Жидкости диссоціирующія имѣютъ такъ же необычайно высокія константы, напр. хлористоводородный анилинъ. Однако нельзя полагаться на величину константы Рамзая. Часто завѣдомо нормальныя жидкости вслѣдствіе недостаточной очистки и т. п. даютъ очень отклоняющуюся константу, напр. этил-

[1]) Philos. Trans. *1887*.

бензолъ, параксилолъ и т. д., а съ другой стороны диссоціирующія жидкости даютъ почти нормальную константу, напр. ацетонъ, сѣра и азотноватый ангидридъ.

На основаніи данныхъ таблицы все таки можно сдѣлать заключеніе объ ассоціаціи веществъ, которыя другими методами не были изслѣдованы.

Такъ, слѣдуетъ думать, что не ассоціированы: кислородъ, азотъ, бромъ, іодъ, цинкъ, закись азота, іодистая сурьма, сулема, нафталинъ, фторхлор-,бром-,іодбензолы, бензофенонъ. Ассоціированы: фенолъ, нитробензолъ.

Замѣчу, что недавно Бэли и Доннанъ [1]) изслѣдовали капиллярность кислорода, азота, окиси углерода и аргона и показали, что всѣ эти тѣла неассоціированы.

Отмѣтимъ еще странный фактъ, что для водорода [2]), аргона, криптона, ксенона [3]) получаются весьма малыя величины.

Нѣкоторыя числа таблицы приведены впервые изъ моихъ наблюденій. Были опредѣлены кривыя температуръ кипѣнія диметиланилина и бензойнокислаго этила.

Бензойнокислый этилъ тотъ же, что и при опредѣленіи скрытой теплоты испаренія (см. выше). Взята фракція гнавшаяся при 212,5° (испр.). Опредѣленіе произведено въ аппаратѣ, описанномъ въ работѣ надъ хлористоводороднымъ анилиномъ.

Давленіе.	626,5	650	700	760	800	860
Температура кип.	204,2	206,1	209	212,45	214,6	217,4

Диметиланилинъ отъ Кальбаума просушенъ ѣдкимъ кали и три раза разогнанъ. Взятая фракція чисто бѣлаго цвѣта, кипѣвшая постоянно.

Давленіе.	574	600	650	700	750	763
Температура кип.	183,3	184,9	188,15	191,1	193,8	194,5

[1]) J. Chem. Soc. 81, 907.

[2]) Proc. Roy. Soc. 70, 484.

[3]) Zeit. phys. Ch. 38, 641.

	T/T_k	$T\frac{dp}{dt}$	$\frac{m\rho}{T}$	
Водородъ	0,660	4600		
Кислородъ	0,594	7600		
Азотъ	0,619	>8000		
Аргонъ	0,558	2590		
Криптонъ	0,576			
Ксенонъ	0,570	3600		
Хлоръ	0,529	8413		
Бромъ	0,582	>8200	21,5	Br_2
Іодъ	0,682	>8250		J_2
Ртуть		8233	21,5	
Кадмій		11200(?)		
Цинкъ		7230		
Сѣра		8500		S_8
Окись углерода	0,622			
Углекислота	0,638			
Сѣрнистый углеродъ	0,586	7930	20,3	не ассоц.
Закись азота	0,591	7820		
Окись азота	0,665			
Азотноватый ангидридъ	0,665		30	$N_2O_4 \rightleftarrows (NO_2)_2$
Сѣрнистый газъ	0,614	8000		
Хлористый водородъ	0,724			ассоц.
Вода	0,584	10000	26	ассоц.
Хлористый фосфоръ	0,622	7900		
Хлорное олово	0,604	8500		
Іодистая сурьма		8720		
Хлорный кремній	0,661	8060		
Четыреххлористый германій	0,653			
Сулема		8660		
Хлористый боръ		7650	15,4	B_2Cl_6
Азотная кислота			20,2	
S_2Cl_2				не ассоц.
Хлоросульфоновая кислота			30,0	
SO_2Cl_2				не ассоц.
Ціанъ	0,635			
Хлористоводородный анилинъ		12260		
Метанъ	0,570			
Изопентанъ	0,650			
Гексанъ	0,652		20,0	
Гептанъ		8160	19,9	
Октанъ		8300	20,3	
Этиленъ	0,600			
Бутиленъ	0,578			
Амиленъ	0,648			
Изоамиленъ	0,662			
Гексиленъ		7900		
Октиленъ	0,609			
Диметилпентаметиленъ			21,8	
Гексаметиленъ			21,3	
Метилгексаметиленъ			20,5	
Диметилгексаметиленъ			20,6	
Ацетиленъ	0,601			
Диаллилъ	0,654			

	T/T_k	$T\frac{dp}{dt}$	$\frac{m\rho}{T}$	
Диизобутилъ	0,700			
Диамилъ		8800		
Бензолъ	0,638	8670	20,5	
Толуолъ	0,645		20,5	
Ксилолъ пара		7350		
» мета		8270	20,1	
» орто		8510		
Дуролъ	0,608			
Изопропилбензолъ		7560		Не ассоц.
Пропилбензолъ		7500	20,0	
Цимолъ		8064	19,8	
Псевдокумолъ		8080	20,0	
Этилбензолъ		6780	19,9	
Дифенилъ	0,686			Не ассоц.
Дифенилметанъ				
Нафталинъ	0,663	8300		
Хлористый метилъ	0,602	>7600		
Хлористый метиленъ	0,608		20,3	
Хлороформъ	0,625	8420	20,8	
Хлористый углеродъ	0,630	8470	20,5	
Іодистый метилъ	0,600		20,5	
Хлористый этилъ	0,624	8200	19,6	
Бромистый »	0,628		20,5	
Іодистый »			20,5	
Хлористый этилиденъ	0.626		20,0	
Бромистый этиленъ			20,4	
C_3H_7Cl	0,646			
$CH_3ClCHClBr$		8233		
CH_2ClCH_2Br		8170		
C_6H_5F	0,630	8380		Не ассоц.
C_6H_5Cl	0,630	8500		
C_6H_5Br		8370		
C_6H_5J		8500		
Хлористый аллилъ	0,620			
Бромнафталинъ		8650		
Бромтолуолъ		9300 ?		
Метиловый эфиръ	0,613	>7800		
$CH_3C_2H_5O$	0,614			
Этиловый эфиръ	0,665	8500		
$(C_2H_5)(C_3H_8)O$	0,620			Не ассоц.
$(C_2H_5)(C_3H_5)O$	0,675			
$(C_2H_5)_2S$	0,655			
$(C_3H_5)_2S$	0,631			
Муравьинометиловый эфиръ		8440	21,5	
Муравьиноэтиловый »		8200	20,9	
Уксуснометиловый »	0,652	8650	21,2	
Уксусноэтиловый »	0,674	8344	21,4	
Пропіоновометиловый »	0,679	8500	21,0	
Муравьинопропиловый эфиръ	0,665	8300	21,1	
Изомаслянометиловый »	0,695		20,8	

	T/T_k	$T\frac{dp}{dt}$	$\frac{m\rho}{T}$	
Муравьиноизобутиловый эфиръ.	0,673	8500	21,0	
Пропіоновоэтиловый эфиръ . .	0,681	8500	21,0	
Уксуснопропиловый » . . .	0,679	8490	20,9	Не ассоц.
Маслянометиловый » . . .	0,680	8580	20,9	
Изомаслянометиловый эфиръ .		8700		
Валеріанометиловый » . .	0,688	8110	20,9	
Уксусноизобутиловый » . .	0,694	8500	20,9	
Масляноэтиловый » . .		8650	20,9	
Пропіоновопропиловый » . .		8770	20,9	
Муравьиноизоамиловый » . .	0,685	8400	20,9	
Изомаслянопропиловый » . .	0,613		20,9	
Валеріаноэтиловый » . .		8630	20,4	
Уксусноизоамиловый » . .			20,7	
Изомаслянопропиловый эфиръ .		8710	20,6	
Валеріанопропиловый » .		8620	20,5	
Изомасляноизобутиловый эфиръ.		8350	20,6	
Масляноизобутиловый » .		8520	20,7	
Пропіоновоизоамиловый » .		8510	20,9	
Изомасляноизоамиловый » .		8455	20,9	Не ассоц.
Валеріановоизобутиловый эфиръ		8600	20,5	
Масляноизоамиловый эфиръ . .		8450	20,5	
Валеріановоизоамиловый эфиръ.			20,6	
Кротоновоэтиловый эфиръ . .	0,681			
Диметилщавелевый » . .		8551	21,5	
Бензойноэтиловый » . .		8700	19,9	
Метиловый спиртъ	0,661	11330	25,4	
Этиловый »	0,692	9510	28,1	
Норм. пропиловый спиртъ. . .	0,697		26,6	
Изопропиловый » . .	0.700		27,0	
Норм. бутиловый » . .	0,708		26,3	
Изобутиловый спиртъ	0,694	10000	26,5	
Триметилкарбинолъ	0,690	11000		Ассоц.
Изоамиловый спиртъ	0,660		26,4	
Аллиловый »	0,679		25,6	
Этиленгликоль			25,6	
Бензиловый спиртъ			22,2	
Цетиловый »		10800	22,4	
Фенолъ				
Метакрезолъ	0,662		22,9	
Метилмеркаптанъ	0,553			
Этилмеркаптанъ	0,617			Не ассоц.
Изоамилмеркаптанъ	0,661			
Муравьиная кислота			14,9	
Уксусная »	0,659	10400	13,5	
Пропіоновая »	0,669		16,3	
Изомасляная »		10500		Ассоц.
Масляная »	0,702	10000	23	
Изовалеріановая кислота . . .		10300	23,6	
Дихлоруксусная » . .			21,7	
Бензойная кислота		8373		

	T/T_k	$T\frac{dp}{dt}$	$\frac{m\rho}{T}$	
Амміакъ	0,581	8110(?)	23(?)	
Метиламинъ	0,633			
Диметиламинъ	0,645			
Триметиламинъ.	0,651			
Этиламинъ	0,648			
Диэтиламинъ	0,675			
Триэтиламинъ	0,680			
Пропиламинъ	0,656			
Дипропиламинъ	0,673			
Диизобутиламинъ			20,0	
Амиламинъ			23,3	
Анилинъ	0,656	8916		Ассоц. при низкихъ темп.
Метиланилинъ			21,8	
Диметиланилинъ		8560	21	
Этиланилинъ				
Диэтиланилинъ.				
Ортотолуидинъ.			21,6	
Паратолуидинъ				
Диметилортотолуидинъ			20,8	
Дифениламинъ				Не ассоц.
Пиридинъ				Не ассоц.
Ацетонъ	0,651	8490	22,1	Ассоц.
Метилпропилкетонъ			21,2	Мало ассоц.
Диэтилкетонъ			20,9	
Метилбутилкетонъ			20,6	
Метилгексилкетонъ			20,4	
$(CH_3)_3\equiv C-CH.COCH_3$			20,9	
Бензофенонъ		8410		Не ассоц.
Ацетофенонъ				
Алдегидъ	0,667		20,4	
Бензалдегидъ			20,3	
Метилаль	0,634			
Ацеталь	0,715			
Хлоралгидратъ			58,9	
Ацетонитрилъ			19,9	Слегка ассоц.
Пропіонитрилъ			20,0	
Валеронитрилъ			19,9	
Капронитрилъ			19,8	
Бензонитрилъ			19,5	
Толунитрилъ			19,0	
Нитрометанъ			18,7	Ассоц.
Нитроэтанъ			17,7	
Нитробензолъ		9300	20,7	
Валероксимъ				Ассоц.
Метилэтилоксимъ				
Диметилацетоксимъ			23,7	

	T/T_k	$T\frac{dp}{dt}$	$\frac{m\rho}{T}$	
Этилуретанъ				Ассоц.
Фенилуретанъ				
Изопропилуретанъ				
Анизолъ			20,3	Не ассоц.
Фенетолъ.			20,6	
Хлораль				Не ассоц.
Паралдегидъ.				
$ClCOOC_2H_5$				
CH_3COOCl				
C_6H_5SCN				
C_6H_5NCS				
C_6H_5CN				
Гваяколъ				

Итакъ, для нормальныхъ случаевъ испаренія константа Трутона равна 20,6 ± 0,7, а константа Де Геена-Рамзая 8350 ± 200. Значеніе отклоненій отъ этихъ константъ уже было показано. Интересно воспользоваться этими константами количественно.

Константа Трутона даетъ возможность разсчитать скрытую теплоту испаренія воды или этиловаго спирта въ случаѣ, если бы они не были ассоціированы, и сравнить эти величины съ опытными данными. А это даетъ возможность провѣрить выводъ Фанъ Лаара о величинѣ ассоціаціи воды и этиловаго спирта.

Фанъ Лааръ [1]) изслѣдовалъ условіе равновѣсія системъ $(H_2O)_\theta \rightleftarrows \theta\, H_2O$ и $(C_2H_6O)_\theta \rightleftarrows \theta\, C_2H_6O$. Онъ нашелъ, что, если для воды принимать $\theta = 2$ и коэффиціенты ассоціаціи изъ работы Рамзая, то теплота диссоціаціи получается между 0° и 100° постоянной и равна въ среднемъ 2000 кал. для 18 гр. $(H_2O)_2$. Для этиловаго спирта онъ разсчета не дѣлалъ, но его легко произвести и получаются достаточно постоянныя числа, равныя 2200 кал. Въ слѣдующей таблицѣ t—температуры, T—абсолютныя, A—коэффиціенты ассоціаціи изъ данныхъ Рамзая, β—степень диссоціаціи сложныхъ молекулъ и ρ_d—теплота диссоціаціи.

[1]) Zeit. phys. Ch. 31.

t	T	A	β	ρ_d
20°		1,65	0,212	
	303°			1894
40°		1,59	0,258	
	323°			2297
60°		1,52	0,316	
	343°			2056
80°		1,46	0,370	
	363°			2690
100°		1,39	0,438	

Для теплоты диссоціаціи мы получаемъ числа, весьма близкія и равныя въ среднемъ 2200 кал. Эти разсчеты весьма приблизительны, потому что и въ выводѣ Фанъ Лааръ прилагаетъ къ насыщеннымъ парамъ уравненія идеальныхъ газовъ и пренебрегаетъ нѣкоторыми членами, могущими имѣть вліяніе на вычисленную величину; съ другой стороны коэффиціенты ассоціаціи получены изъ чисто эмпирической формулы Розе Иннесъ [1]) и конечно ихъ нужно считать очень приближенными. Такимъ образомъ нельзя и ждать очень близкаго совпаденія теплоты диссоціаціи, вычисленной Фанъ Лааромъ и изъ закона Трутона.

Для воды разность молекулярной скрытой теплоты испаренія опытной и вычисленной равна $18 \times 536 - 21 \times 373 = 9648$ кал. — 7833 кал. = 1815 кал. Такъ какъ при 100° не разложено всего 0,576 сложныхъ молекулъ, то теплота диссоціаціи ихъ всего по Фанъ Лаару 1152 кал. Итакъ, опытъ далъ число того же порядка, хотя и значительно большее того, которое вычислилъ Фанъ Лааръ. Въ этомъ нѣтъ ничего удивительнаго, потому что помимо всего вышеуказаннаго приведенная температура кипѣнія воды всего 0,584 и, слѣдовательно, константа Трутона для нея должна быть выше 21.

Для спирта разница опытной и вычисленной величины скрытой теплоты испаренія 9982 кал.—7370 кал. = 2612 кал. должна идти на диссоціацію двойныхъ молекулъ. Такъ какъ при 78° не диссоціированныхъ молекулъ 0,646, то по Фанъ Лаару на диссоціацію ихъ должно идти 1444 кал. Опять мы получили величину больше вычисленной Фанъ Лааромъ, приблизительно такъ же, какъ и для воды. Для спирта температура кипѣнія 0,694 критической. Если сдѣлать разсчетъ для приведенной температуры 0,666 ($T_к = 517°$),

[1]) Zeit. phys. Ch. 15, 112.

то получимъ 9660—7224 = 2436 кал., а по Фанъ Лаару 1487 кал. Такимъ образомъ и для воды, и для спирта мы получили цифры того же порядка, какъ и вычисленныя Фанъ Лааромъ. Лучшаго совпаденія по вышеуказаннымъ причинамъ и ожидать нельзя. Такимъ образомъ сравненіе результата Фанъ Лаара съ тѣмъ, что даетъ законъ Трутона, подтверждаетъ фактъ существованія двойныхъ молекулъ воды и спирта. А это, конечно, можетъ имѣть громадное значеніе для объясненія величины i.

Константа $T\frac{dp}{dt}$ — Де Геена-Рамзая можетъ служить уже чисто практически для приведенія температуръ кипѣнія тѣлъ къ 760 мм. До сихъ поръ для этого было предложено правило Крафта [1]), по которому $t = t' + \alpha(760 - H)$, гдѣ t'— температура кипѣнія при H мм. давленія и α постоянное для каждаго гомологическаго ряда. Величина α дана Крафтомъ для нѣкоторыхъ веществъ и колеблется отъ 0,000096 до 0,000131. Такой способъ поправки, помимо трудности запоминанія, еще и невѣренъ, если α извѣстно для низкокипящаго члена ряда, а надо сдѣлать поправку для высшаго гомолога. Такъ, напр., измѣненію температуры на 1° соотвѣтствуетъ измѣненіе давленія для муравьинометиловаго эфира—30 мм., а для янтарноамиловаго 18 мм.

Пользуясь тѣмъ, что $T\frac{dp}{dt}$ постоянно для всѣхъ тѣлъ при атмосферномъ давленіи, можно вводить поправку раціонально.

Для наиболѣе хорошо изученныхъ веществъ величины $T\frac{dp}{dt}$ равны: для этиловаго эфира 8410 [2]) и 8570 [3]), бромистаго этила 8350 [2]), бензола 8800 [4]) и 8760 [5]), четыреххлористаго углерода 8300 [3]), фторбензола 8370 [5]), хлорбензола 8100 [5]), бромбензола 8130 [5]), бензойноэтиловаго эфира 8320 [6]) и ртути 8260 [7]). Какъ наиболѣе вѣроятное, нужно принять 8350.

Слѣдовательно, поправка

$$\Delta t = \frac{t' + 273}{8350}(760 - H)$$

t'— наблюденная температура и H давленіе опыта.

---

[1]) Berl. Ber. 29, 709. *1887*.
[2]) Данныя Реньо, Mém. de l'Acad. Fr. 26.
[3]) Рамзай, Ph. Mg. [5] 20, 524.
[4]) Вориигеръ, Zeit. phys. Ch. 34, 257.
[5]) Young, Journ. Chem. Soc. 55, 486.
[6]) См. выше.
[7]) Рамзай, Journ. Chem. Soc. 49, 37.

Можно иначе вычислить величину константы.

Изъ формулы (2) (см. выше) мы имѣемъ

$$\frac{m\rho}{T}\frac{760}{1{,}991} = T\frac{dp}{dt}.$$

Величина $\frac{m\rho}{T}$ въ среднемъ равна 21, а слѣдовательно $T\frac{dp}{dt}$ равно приблизительно 8000. Этимъ послѣднимъ способомъ вывелъ константность величины $\frac{dp}{dt}$ Линебаржеръ. Онъ указалъ на возможность предлагаемой поправки, но числовыхъ данныхъ не далъ [1]).

Разумѣется, что для ассоцiированныхъ жидкостей константа значительно выше и потому для воды, спиртовъ и кислотъ нужно вмѣсто 8350 принимать 10000.

Какъ показываетъ таблица, формула приложима и къ кислороду, хлору, хлорному олову, ртути, бензофенону и т. д.

Исключенiя составляютъ только водородъ, гелiй и благородные газы. Нѣсколько отклоняются только сѣроуглеродъ и вѣроятно HCl, такъ какъ они представляютъ исключенiе изъ правила Гульдберга. Но эти отклоненiя незначительны.

Итакъ для поправки нужно помнить лишь коэффицiентъ $\frac{1}{8350}$ для неассоцiированныхъ и $\frac{1}{10000}$ для ассоцiированныхъ жидкостей.

Результаты работы. Опредѣлены скрытыя теплоты испаренiя псевдокумола и бензойноэтиловаго эфира. Опредѣлены кривыя кипѣнiя бензойноэтиловаго эфира и диметиланилина. Установлено, что для нормальныхъ жидкостей константа Трутона равна $20{,}7 \pm 0{,}8$. $T\frac{dp}{dt} = 8350 \pm 200$. Показана связь между различными правильностями, наблюдаемыми при температурѣ кипѣнiя. Указанъ рацiональный способъ приведенiя температуръ кипѣнiя къ нормальному давленiю.

11-го февраля.

---

[1]) Amer. Journ. Soc. (3) 49. *1895*. Во время печатанiя работы былъ полученъ Journ. Chem. Soc. 81 777. Тамъ указанъ С. Юнгомъ подобный способъ поправки и приведена таблица величинъ $T\frac{dp}{dt}$. Судя по реферату, помѣщенному въ Zeit. phys. Ch. 43 1 вып., величины константы тѣ же, что и въ данной статьѣ.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

335. Мелкія замѣтки.

Ацетилированіе нѣкоторыхъ непредѣльныхъ аминовъ, В. Потоцкаго. Проф. Н. Меншуткинъ [1]) предложилъ для отличенія степени замѣщенія аминовъ примѣнять скорость ихъ ацетилированія. Уксуснокислыя соли третичныхъ аминовъ, при нагрѣваніи въ запаянныхъ трубочкахъ въ парахъ нитробензола, не переходятъ въ замѣщенные ацетамиды, соли первичныхъ и вторичныхъ аминовъ переходятъ въ эти соединенія съ различною скоростью. Послѣ получасового нагрѣванія изъ первичныхъ аминовъ образуется отъ отъ 87—95% замѣщеннаго амида, изъ вторичныхъ — 40—50%. Такъ какъ данныя Мусселіуса [2]), изъ которыхъ былъ сдѣланъ предшествующій выводъ, касались только предѣльныхъ аминовъ, проф. Н. Меншуткинъ предложилъ мнѣ опредѣлить скорость ацетилированія нѣкоторыхъ непредѣльныхъ аминовъ. Метода оперированія и расчисленія данныхъ опыта были тѣ же, какъ у Мусселіуса.

Аллиламинъ, $CH_2 = CH - CH_2 - NH_2$. Уксуснокислая соль представляетъ бѣлые кристаллы, расплывающіеся на воздухѣ. Чистота соли = 99,98%. Получасовая скорость = 90,39%; предѣлъ — 94,46%.

Бензиламинъ, $C_6H_5 - CH_2 - NH_2$. Уксуснокислая соль получена въ бѣлыхъ кристаллахъ, достаточно постоянныхъ на воздухѣ. Чистота соли = 100,14%. Получасовая скорость ацетилированія = 95,0%; предѣлъ = 97,72%.

β-метилгексаметиленаминъ, $CH_2 < \begin{matrix} \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}} - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > CH . NH_2$, былъ полученъ возстановленіемъ оксима β-метилгексанона. Уксуснокислая соль представляетъ бѣлые кристаллы: соль не была вполнѣ чиста, желтѣла на воздухѣ и при опытѣ на чистоту дала лишь 93,8%. Получасовая скорость ацетилированія получилась 88,5%.

Такимъ образомъ, въ изслѣдованныхъ случаяхъ правило Н. Меншуткина подтвердилось, такъ какъ получасовая скорость падаетъ въ указанныя выше границы для первичныхъ аминовъ.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 32, 40.
[2]) Ж. Р. Х. О. 32, 29.

Дѣйствіе галоидныхъ соединеній аллила на іодистый цинкмоноэтилъ, С. Гвоздова. Подобно тому, какъ при взаимодѣйствіи іодистаго цинкмоноэтила съ предѣльными іодгидринами получаются предѣльные углеводороды, предполагалось при дѣйствіи непредѣльныхъ галоидгидриновъ синтезировать непредѣльные углеводороды. Опыты были произведены съ іодистымъ и бромистымъ аллиломъ.

Въ колбѣ, соединенной съ обратно поставленнымъ холодильникомъ, находился іодистый цинкмоноэтилъ, къ которому изъ воронки съ краномъ при охражденіи по каплямъ прибавлялся іодистый аллилъ. Реакція начинается на холоду и выдѣляются газообразные продукты, которые собирались въ газометръ. Приливъ все количество іодгидрина (1 частица C_3H_5J на 2 частицы C_2H_5ZnJ), нагрѣвали нѣсколько часовъ, до прекращенія выдѣленія газовъ. Въ пріемникѣ, который былъ помѣщенъ между холодильникомъ и газометромъ и охлаждался снѣгомъ и солью, сгустилась легколетучая жидкость съ т. к. отъ 25°—30°. Приборъ былъ разобранъ и продукты реакціи были отогнаны на водяной банѣ; эти продукты дали двѣ фракціи при разгонкѣ: одну, кипѣвшую при 54°—60° и другую—переходившую отъ 70°—74°. Начнемъ съ послѣдней изъ поименованныхъ фракцій.

Фракція 70°—74°, по температурѣ кипѣнія при разгонкѣ и по анализу оказалась іодистымъ этиломъ.

Найдено.	Теорія для C_2H_5J.
J 80,93	81,3

Такъ какъ іодистый цинкмоноэтилъ былъ чистъ и не заключалъ избытка C_2H_5J, и такъ какъ замѣняя іодистый аллилъ хлористымъ или бромистымъ, не замѣчено въ продуктахъ реакціи іодистаго аллила, очевидно, въ описываемомъ опытѣ іодистый этилъ образовался взаимодѣйствіемъ іодистаго аллила на іодистый цинкмоноэтилъ; равенство этой реакціи будетъ дано нѣсколько ниже.

Фракція 54°—60°. Послѣ очищенія нагрѣваніемъ въ запаянной трубкѣ съ азотной кислотой и затѣмъ съ натріемъ, вещество кипѣло при 58°—60° и оказалось диаллиломъ.

Найдено.	Теорія для C_6H_{10}
C 87,3	87,8
H 12,3	12,1

Присоединеніе брома въ количествѣ четырехъ атомовъ, реакція съ сулемой служили для качественной характеристики диаллила. Какъ извѣстно, диаллилъ не образуется непосредственнымъ дѣй-

ствіемъ цинка на іодистый аллилъ [1]) (ниже 100°), должно поэтому принять, что въ образованіи диаллила участвуетъ іодистый цинкмоноэтилъ, вѣроятно по слѣдующему равенству, которое объясняетъ и полученіе іодистаго этила:

$$ZnC_2H_5J + 2C_3H_5J = C_6H_{10} + C_2H_5J + ZnJ_2$$

Фракція 25°—30° была соединена съ низшими фракціями, полученными отъ перегонокъ предшествующихъ фракцій. Главная масса перегонялась при 30°—36° и представляла составъ амилена C_5H_{10}:

	Найдено.	Теорія.
C	85,03	85,72
H	14,20	14,28

Присоединеніе брома даетъ соединеніе $C_5H_{10}Br_2$ съ температурой кипѣнія 176°—180°, которое не измѣнялось отъ 15°/₀ раствора поташа (не переходило въ гликолъ) и дѣйствіемъ алкогольнаго ѣдкаго кали дало C_5H_9Br съ т. к. 112°—116° (Br=53,8°/₀, теорія 53,7°/₀). При обработкѣ алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго кали и порошкомъ этого соединенія въ запаянной трубкѣ при 130°—135° былъ выдѣленъ C_5H_8, кипящій при 50°—60°.

	Найдено.	Теорія.
C	87,7	88,23
H	12,1	11,77

Углеводородъ не давалъ металлическихъ производныхъ и представлялъ метилэтилацетиленъ $CH_3—C\equiv C—CH_2—CH_3$. Если это такъ, то при реакціи іодистаго аллила на іодистый цинкмоноэтилъ происходитъ перемѣщеніе и вмѣсто нормальнаго продукта, пропилэтилена $CH_3—CH_2—CH_2—CH = CH_2$, получается симметрическій метилэтилэтиленъ, $CH_3—CH_2—CH=CH—CH_3$.

Кромѣ изслѣдованныхъ фракцій, при реакціи іодистаго цинкмоноэтила на іодистый аллилъ образуются высококипящіе продукты (гнались отъ 150°—280°), которые не были изслѣдованы.

Изъ газообразныхъ продуктовъ присоединеніемъ брома была получена смѣсь бромистыхъ этилена и пропилена, кипѣвшая при 131°—145°.

Бромистый и хлористый аллилы дѣйствуютъ на іодистый цинкмоноэтилъ значительно чище: ни диаллила, ни іодистаго этила не получено. 130 гр. C_3H_5Br дали 30 гр. углеводорода, кипящаго при 28°—40°; 15 гр. хлористаго аллила дали 3,5 гр. этой же фракціи.

[1]) Сорокинъ. Ж. Р. Х. О. 10, 396.

Амиленъ, при этомъ полученный, былъ также переведенъ въ метилацетиленъ и стало быть представлялъ симметрическій метилэтилэтиленъ.

Такимъ образомъ синтезъ олефиновъ при употребленіи іодистаго цинкмоноэтила протекаетъ такъ же, какъ при употребленіи цинкорганическихъ соединеній: дѣйствіемъ іодистаго аллила на цинкэтилъ, Вюрцъ получилъ метилаллилъ, который, по изслѣдованію Эльтекова, состоитъ, главнымъ образомъ, изъ симметрическаго метилэтилэтилена.

Полученіе іодистаго цинкмоноэтила и попытки его изолированія, С. Гвоздова. Хотя для полученія іодистаго цинкмоноэтила примѣняли способъ Симоновича [1]), но продолжительность реакціи всегда колебалась: иногда она заканчивалась отъ 2—4 часовъ, а иногда требовала нагрѣванія въ продолженіе 3—4 сутокъ. Повидимому, результаты вполнѣ зависятъ отъ количества разъѣденнаго цинка, его обработки спиртомъ и эфиромъ, хорошаго сушенія въ струѣ углекислоты и даже отъ количества іодистаго этила, при малыхъ количествахъ котораго реакція идетъ медленно.

Попытки изолированія іодистаго цинкмоноэтила были совершены такимъ образомъ, что въ приборѣ безъ доступа воздуха и влажности, кристаллы іодистаго цинкмоноэтила обработывались растворителями и эти растворы изслѣдовались.

Сѣрнистый углеродъ дѣйствуетъ на цинковое соединеніе; выдѣляется небольшое количество этилена и въ растворѣ не оказалось вовсе раствореннаго вещества.

Обезвоженный эфиръ дѣйствуетъ на іодистый цинкмоноэтилъ съ очень слабымъ разогрѣваніемъ растворяя кристаллы этого соединенія. При испареніи эфирнаго раствора безъ доступа воздуха остается камедеобразная прозрачная масса, которая затѣмъ растрескивается и распадается на кусочки. Анализъ показываетъ въ массѣ присутствіе значительнаго количества кислорода:

	Найдено.
Zn	29,5%
J	48,0%
C	5,4%
H	1,4%
O	15,7%

Такимъ образомъ, въ описанныхъ условіяхъ, изъ эфирнаго раствора не получилось обратно іодистаго цинкмоноэтила: эфиръ, очевидно, измѣняетъ это соединеніе. Другія попытки выдѣлить со-

[1]) Ж. Р. Х. О. 31, 38.

единеніе изъ эфирнаго раствора прибавленіемъ другихъ жидкостей, также не привели къ результатамъ: лигроинъ, при фильтрованіи въ него эфираго раствора, производитъ осажденіе жидкаго слоя значительной концентраціи. При сохраненіи въ запаянномъ сосудѣ, прозрачная сначала жидкость замутнѣла и обратилась въ такую же камедеобразную массу, какъ и въ предшествующемъ опытѣ.

Единственнымъ и лучшимъ растворителемъ для іодистаго цинкмоноэтила является іодистый этилъ: изъ нагрѣтаго раствора цинковое соединеніе выдѣляется при охлажденіи въ кристаллахъ.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Политехническаго Института.

1. Вліяніе катализаторовъ на образованіе анилидовъ и амидовъ.

Н. Меншуткина.

Реакціи образованія сложныхъ эфировъ изъ спиртовъ и кислотъ, равно какъ анилидовъ и амидовъ изъ аминовъ и кислотъ, какъ показано было мною, протекаютъ вполнѣ аналогично. Чтобы еще болѣе сблизить эти двѣ группы реакцій, желательно было изучить, будетъ-ли имѣть мѣсто при образованіи амидовъ вліяніе катализаторовъ и насколько оно будетъ идти параллельно хорошо изслѣдованному дѣйствію катализаторовъ при образованіи сложныхъ эфировъ. Этому изслѣдованію посвящена эта работа: описаніе ея начнемъ съ разсмотрѣнія образованія анилидовъ.

I. Образованіе анилидовъ. Явленіе катализа, производимаго нѣкоторыми кислотами при образованіи анилидовъ, было уже предметомъ изслѣдованія Г. Гольдшмидта и К. Вакса [1]). Кислоты, каталитическое дѣйствіе которыхъ испытывалось, были: хлористоводородная, бромистоводородная и пикриновая кислоты. Экспериментальныя условія были слѣдующія: температура 100° и избытокъ анилина, настолько большой, что двучастичная реакція образованія анилида

[1]) Z. phys. Chemie **24**, 353.

обратилась въ одночастичную, и, наконецъ, уксусная кислота. Эти условія чрезвычайно далеки отъ обычныхъ условій образованія анилидовъ, а потому казалось необходимымъ изслѣдовать дѣйствіе катализаторовъ при обычныхъ условіяхъ образованія анилидовъ. Опыты произведены непосредственно между уксусной кислотой и различными анилинами въ присутствіи галоидоводородныхъ кислотъ и при температурѣ 182° (въ парахъ парабромтолуола), достаточно благопріятной для образованія анилидовъ.

Такъ какъ большинство опытовъ сдѣланы въ присутствіи хлористоводородной кислоты, то необходимо указать, какъ вводилась эта кислота. Въ виду того, что хлористоводородная кислота съ анилинами образуетъ соли, то вмѣсто свободной кислоты, при приготовленіи смѣси анилиновъ и уксусной кислоты, въ желаемомъ частичномъ отношеніи прибавлялось потребное количество хлористоводородной соли того анилина, который переводился въ анилидъ. Растворимость хлористоводородныхъ солей въ анилинахъ весьма различна: такъ, напр., анилинъ, для растворенія количества хлористоводородной соли, отвѣчающаго 5°/₀ HCl, требуетъ легкаго нагрѣванія и при охлажденіи хлористоводородный анилинъ кристаллизуется изъ раствора въ длинныхъ иглахъ; метатолуидинъ то же количество хлористоводородной соли (и даже большее) растворяетъ съ легкостью на холоду.

При опытѣ образованія анилидовъ участвуетъ и уксусная кислота. Подобно минеральнымъ кислотамъ и уксусная кислота производитъ такъ называемый аутокатализъ. Положимъ, что это вліяніе слабое, но, чтобы его еще уменьшить, опыты производились въ щелочной средѣ, въ присутствіи 4-хъ частицъ анилиновъ, что, какъ извѣстно изъ моихъ опытовъ, уменьшаетъ скорость ацетилированія.

На основаніи вышесказаннаго, сложился слѣдующій экспериментальный методъ изслѣдованія. Въ колбочкѣ съ притертой пробкой отвѣшивалась галоидоводородная соль и прибавлялось такое количество амина, чтобы образовать потребную по процентному содержанію галоидоводородной кислоты смѣсь. По раствореніи хлористоводородной соли прибавлялось необходимое количество уксусной кислоты. Смѣсь разливалась по тарированнымъ трубочкамъ, которыя запаивались и нагрѣвались опредѣленное время въ парахъ парабромтолуола при 182°. По окончаніи нагрѣванія, трубочки быстро охлаждались, разбивались въ стклянкахъ съ водою и остаточная свободная кислота опредѣлялась титрованіемъ баритовой водой. Такъ какъ теченіемъ реакціи уменьшалось количество свободной уксус-

ной кислоты, количество же прибавленной галоидоводородной кислоты извѣстно, то извѣстно также количество уксусной кислоты, пошедшей на образованіе анилида.

Описанный экспериментальный методъ не допускаетъ разчисленія константы скорости; всѣ приводимыя опытныя данныя выражаютъ количество образовавшагося анилида—процентъ ацетилированія.

1. *Вліяніе количества хлористаго водорода на увеличеніе скорости образованія анилида.* Присутствіе катализатора болѣе или менѣе значительно увеличиваетъ скорость ацетилированія: сравнивая проценты ацетилированія, полученные въ присутствіи катализатора, съ процентами, полученными безъ катализатора, мы опредѣляемъ инкрементъ ацетилированія, который обусловленъ присутствіемъ катализатора.

Въ слѣдующей таблицѣ приведены опыты взаимодѣйствія 4-хъ частицъ анилина и 1-ой частицы уксусной кислоты какъ безъ катализатора (1-ый столбецъ), такъ и въ присутствіи увеличивающагося количества хлористаго водорода, для различнаго времени.

Опыты имѣли оріентирующее значеніе, а потому кромѣ процента ацетилированія, дается увеличеніе количества анилида, приведенное къ единицѣ его, полученнаго безъ катализатора.

4 частицы анилина + 1 ч. $C_2H_4O_2$.

	Безъ катализатора.	1% HCl.	2% HCl.	3% HCl.	5% HCl.
10 минутъ . . .	34,05	51,06	59,47	64,95	73,34
Колич. анилида. .	1	1,49	1,74	1,93	2,15
20 минутъ . . .	50,04	70,99	78,82	85,20	90,60
Колич. анилида. .	1	1,41	1,56	1,70	1,81
30 минутъ . . .	59,10	80,76	87,80	92,40	95,47
Колич. анилида. .	1	1,36	1,48	1,56	1,61
60 минутъ . . .	76,19	91,50	94,89	—	—
Колич. анилида. .	1	1,20	1,24		

Какъ видно изъ таблицы, участіе катализатора значительно увеличиваетъ скорость реакціи и количество образующагося въ единицу времени анилида. Увеличеніе скорости идетъ параллельно съ увеличеніемъ количества присутствующаго катализатора: при 5% HCl

количество анилида въ 2,15 разъ болѣе, чѣмъ безъ катализатора, при первыхъ 10-ти минутахъ опыта. По мѣрѣ того, какъ опытъ подвигается и увеличивается единица, избираемая для сравненія, частныя уменьшаются. По этой причинѣ, анилинъ, какъ ацетилирующійся съ большою скоростью, непригоденъ для болѣе точнаго соотношенія между количествомъ дѣйствующаго катализатора и скоростью образованія анилида. Чтобы лучше это вывести, возьмемъ болѣе медленно дѣйствующій на уксусную кислоту ортотолуидинъ. Полученныя данныя сопоставлены въ слѣдующей таблицѣ, въ которой кромѣ процента ацетилированія и количества толуида, введенъ инкрементъ скорости, т. е. увеличеніе приращеній скорости, отнесенное къ первому приращенію скорости, какъ единицѣ.

4 ч. ортотолуидина + 1 ч. $C_2H_4O_2$.

	Безъ катализатора.	0,5%HCl.	1,0%HCl.	1,5%HCl.	2,0%HCl.
10 минутъ . . .	17,91	18,40	26,12	27,84	—
Колич. толуида.	1	1,03	1,46	1,55	
Инкр. скорости.	—	1	2,9	3,4	
20 минутъ . . .	28,28	32,87	39,32	44,22	47,00
Колич. толуида.	1	1,16	1,39	1,55	1,66
Инкр. скорости.	—	1	2,4	3,4	4,1
30 минутъ . . .	36,58	42,83	53,23	57,33	59,29
Колич. толуида.	1	1,17	1,45	1,59	1,62
Инкр. скорости.	—	1	2,7	3,5	3,6
60 минутъ . . .	52,34	60,38	72,40	73,89	—
Колич. толуида.	1	1,15	1,38	1,51	
Инкр. скорости.	—	1	2,5	3,4	

Приведенныя въ этой таблицѣ измѣренія показываютъ, что вмѣстѣ съ увеличеніемъ количества катализатора тоже возрастаютъ въ такомъ же отношеніи и количества толуида и инкременты скорости. Пока реакція не переходитъ чрезъ 50 процентовъ образованія толуида, въ продолженіе всего теченія ея, показанія остаются постоянными и могутъ быть выражены слѣдующими средними величинами.

4 ч. ортотолуидина + 1 ч. $C_2H_4O_2$.

Количество катализатора .	1	2	3	4
Количество толуида. . .	1,16	1,44	1,55	1,64
Инкрементъ скорости . .	1	2,6	3,4	3,9

Такимъ образомъ, инкременты скорости увеличиваются такъ же, какъ количества катализатора.

2. *Катализъ бромистымъ и іодистымъ водородомъ.* Опыты съ этими кислотами были поставлены такъ же, какъ и опыты съ хлористымъ водородомъ. При приготовленіи изслѣдуемой смѣси прибавлялось необходимое количество бромисто- или іодистоводородной соли основанія, съ которымъ дѣлали опытъ. Мы сначала опишемъ опыты съ бромистоводородной кислотой.

Относительно растворимости бромистоводородныхъ солей анилиновъ въ самихъ основаніяхъ приходится повторить тѣ замѣчанія, которыя были сдѣланы по поводу растворимости хлористоводородныхъ солей. Отмѣтимъ только весьма легкую растворимость бромистоводороднаго метатолуидина въ метатолуидинѣ.

Теченіе катализа, примѣняя бромистый водородъ, такое же, какъ при хлористомъ водородѣ: докажемъ сначала, что и здѣсь имѣется соотношеніе между количествомъ дѣйствующаго катализатора и количествомъ образующагося соединенія. Опыты сдѣланы при 182°.

4 ч. ортотолуидина и 1 ч. $C_2H_4O_2$.

	Безъ катализатора.	1°/₀ HBr.	2°/₀ HBr.
10 минутъ	17,91	22,93	25,72
Колич. толуида . . .		1,28	1,43
Инкр. скорости . . .		1	1,5
20 минутъ	28,28	36,39	42,34
Колич. толуида . . .		1,28	1,49
Инкр. скорости . . .		1	1,8
30 минутъ	36,58	45,88	52,06
Колич. толуида . . .		1,25	1,42
Инкр. скорости . . .		1	1,7

	Безъ катализатора.	1% HBr.	2% HBr.
60 минутъ	52,34	63,53	69,71
Колич. толуида . . .		1,21	1,39
Инкр. скорости . . .		1	1,9

Приведенная таблица показываетъ, что и бромистый водородъ служитъ хорошимъ катализаторомъ для полученія анилидовъ: при 1% HBr количество толуида въ среднемъ возрастаетъ на 1,25, а при 2% HBr на 1,43; инкременты скорости будутъ 1 : 1,7, т. е. приблизительно увеличиваются, какъ количества катализатора. Малая растворимость бромистоводороднаго ортотолуидина въ ортотолуидинѣ дѣлаетъ затруднительнымъ производство опыта въ присутствіи большаго количества катализатора. Чтобы убѣдиться, что и далѣе теченіе катализа идетъ такъ же, опытъ съ 3% HBr былъ сдѣланъ для системы метатолуидина и уксусной кислоты.

4 ч. метатолуидина и 1 ч. $C_2H_4O_2$.

	Безъ катализатора.	3% HBr.
10 минутъ	33,15	52,56
Колич. толуида		1,59
20 минутъ	50,75	73,14
Колич. толуида		1,44
30 минутъ	59,25	82,56
Колич. толуида		1,39

При катализѣ съ примѣненіемъ бромистаго водорода мы встрѣчаемся, такимъ образомъ, съ тѣми же явленіями, которыя отмѣтили изучая катализъ въ присутствіи хлористаго водорода.

Съ іодоводородомъ произведены лишь слѣдующіе опыты: проценты іодоводорода, равно какъ основанія, съ которыми сдѣланы опыты, выбраны такъ, что данныя можно было примѣнить для сравненій, которыя будутъ приведены далѣе. Іодистоводородная кис-

лота примѣнялась въ видѣ іодистоводородныхъ солей основаній: температура 182°.

4 ч. ортотолуидина и 1 ч. $C_2H_4O_2$.

	Безъ катализатора.	2% HJ.
10 минутъ	17,91	25,17
Колич. толуида		1,40
20 минутъ	28,28	40,01
Колич. толуида		1,41
30 минутъ	36,58	52,08
Колич. толуида		1,42
60 минутъ	52,34	66,79
Колич. толуида		1,28

4 ч. анилина и 1 ч. $C_2H_4O_2$.

	Безъ катализатора.	3,5% HJ.
10 минутъ	34,05	57,91
Колич. анилида		1,70
20 минутъ	50,04	75,52
Колич. анилида		1,50
30 минутъ	59,10	84,20
Колич. анилида		1,42

И въ этомъ случаѣ количество прибавленнаго катализатора опредѣляетъ количество образующагося анилида.

3. *Сравненіе галоидоводородныхъ кислотъ, какъ катализаторовъ.* Сдѣлаемъ два ряда сравненій: первый при одинаковомъ вѣсовомъ процентѣ галоидоводородныхъ кислотъ; при второмъ рядѣ, сравненіе будетъ касаться одинаковыхъ частичныхъ процентовъ.

Слѣдующая таблица даетъ сравненіе катализующаго дѣйствія галоидоводородныхъ кислотъ при одинаковомъ вѣсовомъ процентѣ.

4 ч. ортотолуидина и 1 ч. $C_2H_4O_2$.

	Безъ катализатора.	2% HCl.	2% HBr.	2% HJ.
10 минутъ . . .	17,91	—	25,72	25,17
Колич. толуида.			1,43	1,40
Инкр. скорости.				
20 минутъ . . .	28,28	47,00	42,34	40,01
Колич. толуида.		1,66	1,49	1,41
Инкр. скорости.		1	0,74	0,62
30 минутъ . . .	36,58	59,29	52,06	52,08
Колич. толуида.		1,62	1,42	1,42
Инкр. скорости.		1	0,68	0,68
60 минутъ . . .	52,34	—	69,71	66,79
Колич. толуида.			1,39	1,28
Инкр. скорости.				

Для облегченія сравненія сопоставимъ данныя, полученныя для 20 и 30 минутъ, какъ наиболѣе полныя, и возьмемъ изъ нихъ среднія.

4 ч. ортотолуидина и 1 ч. $C_2H_4O_2$.

	HCl.	HBr.	HJ.
Количество толуида. . .	1,64	1,45	1,41
Декрементъ скорости . .	1	0,71	0,65

При равныхъ вѣсовыхъ процентахъ дѣйствіе галоидоводородныхъ кислотъ какъ катализаторовъ выражается, по количеству толуида, отношеніемъ 1,64 : 1,45 : 1,41, а по декременту скорости

отношеніемъ 1 : 0,71 : 0,65. Въ равныхъ вѣсовыхъ отношеніяхъ хлористый водородъ какъ катализаторъ производитъ бо́льшій эффектъ, чѣмъ бромистый и еще бо́льшій, чѣмъ іодистый водородъ.

Сравненіе каталитическаго дѣйствія галоидоводородныхъ кислотъ будетъ неполнымъ, если мы ограничились бы предшествующими сравненіями, такъ какъ при одинаковыхъ вѣсовыхъ процентахъ мы вводимъ въ реакцію различное количество іоновъ галоидоводородныхъ кислотъ; нужно поэтому сравненіе произвести при равенствѣ частичныхъ процентовъ галоидоводородныхъ кислотъ. Въ слѣдующей таблицѣ помѣщены опыты катализа системы 4 ч. анилина и 1 ч. $C_2H_4O_2$ въ присутствіи $^1/_{10}$ миллиграмъ-молекулы галоидоводородныхъ кислотъ:

4 ч. анилина и 1 ч. $C_2H_4O_2$.

	Безъ катализатора.	$^1/_{10}$ мил.мол. HCl=вѣсов. 1% HCl.	$^1/_{10}$ мил.мол. HBr=вѣсов. 2,18%HBr.	$^1/_{10}$ мил.мол. HJ=вѣсов. 3,5%HJ.
10 минутъ . . .	34,05	51,61	51,09	57,91
Колич. анилида.		1,51	1,50	1,70
Инкр. скорости.		1	1	1,37
20 минутъ . . .	50,04	71,24	72,02	75,52
Колич. анилида.		1,42	1,45	1,50
Инкр. скорости.		1	1,07	1,19
30 минутъ . . .	59,10	81,10	81,13	84,20
Колич. анилида.		1,35	1,37	1,42
Инкр. скорости.		1	1,06	1,20
60 минутъ. . . .	76,19	91,50	92,71	—
Колич. анилида.		1,20	1,27	
Инкр. скорости.		1	1,35	

Среднія изъ первыхъ трехъ опытовъ наглядно изображаютъ результаты:

	HCl	HBr	HJ
Количество анилида.	1,42	1,44	1,54
Инкрементъ скорости	1	1,12	1,54

Взятыя въ эквимолекулярныхъ отношеніяхъ, галоидоводородныя кислоты, по произведенному катализу, помѣщаются въ иномъ порядкѣ, чѣмъ выше: іодоводородъ является наиболѣе сильнымъ катализаторомъ; хлористый и бромистый водороды, по производимому эффекту, близки и, быть можетъ, бромистый водородъ нѣсколько лучше катализуетъ, чѣмъ хлористый водородъ.

4. *Ходъ катализа.* Условія, въ которыхъ, при образованіи анилидовъ, примѣняются для катализа галоидоводородныя кислоты, отличны отъ тѣхъ условій, въ которыхъ обычно эти кислоты примѣняются къ такого рода опытамъ. Вмѣсто свободныхъ кислотъ примѣняются ихъ соли, а потому является необходимымъ разсмотрѣть ходъ катализа.

Два случая представляются возможными: или галоидоводородная соль, въ условіяхъ опыта, расщепляется на основаніе и галоидоводородную кислоту, іоны которой и производятъ катализъ; возможно также, что имѣя соединеніе аммонійнаго типа NRH_3X, дѣйствующими веществами являются іоны X и NRH_3. Трудный вопросъ, происходитъ-ли іонизація указанныхъ соединеній присутствующимъ, хотя и малымъ избыткомъ основаній, какъ въ опытахъ Г. Гольдшмидта, или же имѣютъ мѣсто явленія, наблюдаемыя въ расплавленныхъ электролитахъ — мы оставимъ безъ разсмотрѣнія. Попробуемъ сначала разсмотрѣть первое предположеніе, т. е. возможность расщепленія солей съ выдѣленіемъ галоидоводорода.

По опытамъ Ульмана галоидоводородныя соли анилина и гомологовъ летучи: хлористоводородный анилинъ плавится при 198°, кипитъ при 245°; хлористоводородный паратолуидинъ плавится при 243°, кипитъ при 257°,5. По опытамъ В. Я. Курбатова извѣстно, что обращаясь въ паръ, хлористоводородный анилинъ вполнѣ разщепленъ на анилинъ и хлористый водородъ. Эти данныя давали поводъ сдѣлать предположеніе, что и при 182°, т. е. при температурѣ опыта, имѣетъ мѣсто отщепленіе галоидоводородной кислоты отъ соли. Если это предположеніе справедливо, казалось бы, что произведя опытъ при низшей температурѣ, въ силу меньшаго количества отщепившейся галоидоводородной кислоты, катализъ долженъ бы уменьшиться. Для повѣрки этого наведенія былъ сдѣланъ слѣдующій опытъ ацетилированія ортотолуидина при 162° (въ парахъ хлортолуола). Для сравненія въ таблицѣ приведены также данныя, полученныя при температурѣ 182°.

4 ч. ортотолуидина и 1 ч. $C_2H_4O_2$.

	Безъ катализатора 162°.	1% HCl 162°.	Безъ катализатора. 182°.	1% HCl 182°.
30 минутъ . . .	21,50	30,52	36,58	53,23
Колич. толуида.		1,41		1,45
60 минутъ . . .	33,93	46,21	52,34	72,40
Колич. толуида.		1,36		1,38

Проценты ацетилированія конечно различны при 162° и 182°, какъ безъ катализатора такъ и въ присутствіи 1% HCl, но количества толуида и въ томъ и другомъ опытѣ увеличиваются одинаково, что предполагаетъ и одинаковое количество катализатора. Опытъ не отвѣтилъ на поставленный вопросъ.

При слѣдующихъ опытахъ для рѣшенія поставленнаго вопроса исходили изъ слѣдующихъ предположеній. Имѣя въ виду, что хлористоводородныя соли органическихъ основаній представляютъ всѣ степени, начиная отъ легкаго отщепленія галоидоводородной кислоты и до полнаго отсутствія этой способности, предположено было испытать ихъ каталитическое дѣйствіе. Прежде однако, казалось нужнымъ доказать, что употребляя аналогичныя, по способности отщеплять галоидоводородную кислоту, соли, результаты катализа будутъ одинаковыми. Для рѣшенія этого вопроса произведены слѣдующіе опыты съ системами анилина и метатолуидина съ уксусной кислотой.

4 ч. анилина и 1 ч. $C_2H_4O_2$.

	Безъ катализатора.	1% HCl: хлористоводор. анилинъ.	1% HCl: хлористов. паратолуидинъ.
10 минутъ	34,05	51,06	50,52
Колич. анилида . . .		1,49	1,48
20 минутъ	50,04	70,99	70,75
Колич. анилида . . .		1,41	1,41
30 минутъ	59,10	80,76	80,45
Колич. анилида . . .		1,36	1,36

*

4 ч. метатолуидина и 1 ч. $C_2H_4O_2$.

	Безъ катализатора.	1% HCl: хлористов. метатолуидинъ.	1% HCl: хлористов. ортотолуидинъ.
10 минутъ	33,15	46,24	45,13
Колич. толуида . . .		1,39	1,36
20 минутъ	50,75	67,79	69,02
Колич. толуида . . .		1,33	1,36
30 минутъ	59,25	78,68	79,68
Колич. толуида . . .		1,33	1,35
60 минутъ	73,18	90,87	91,49
Колич. толуида . . .		1,24	1,25

Результаты катализа во всѣхъ случаяхъ тождественны, а это указываетъ, что катализъ производится галоидоводородной кислотой. Этотъ выводъ подтверждается слѣдующими опытами катализа съ солями трудно или не выдѣляющими галоидоводорода въ условіяхъ опыта, а именно: хлористоводороднымъ тетрагидрохинолиномъ, хлористоводороднымъ метиламиномъ и хлористымъ аммоніемъ.

4 ч. ортотолуидина и 1 ч. $C_2H_4O_2$.

	Безъ катализатора.	1% HCl: хлор. ортолуидинъ.	1% HCl: хлор. тетрагидрохинолинъ.	1% HCl: хлор. метиламмовій.	1% HCl: хлор. аммоній.
10 минутъ . . .	17,91	26,12	24,30	18,8	—
Колич. толуида.		1,46	1,36	1,04	
20 минутъ . . .	28,28	39,32	38,60	—	30,0
Колич. толуида.		1,39	1,36		1,0
30 минутъ . . .	36,58	53,23	—	40,3	39,0
Колич. толуида.		1,45		1,10	1,0
60 минутъ . . .	52,34	72,40	68,46	56,8	53,78
Колич. толуида.		1,38	1,31	1,08	1,0

Таблица показываетъ, что въ то время, когда среднее увеличенiе количества толуида при катализѣ хлористоводороднымъ ортотолуидиномъ = 42 (на 100), для хлористоводороднаго тетрагидрохинолина это число уменьшается до 34 и при хлористомъ аммонiи падаетъ до 4. Катализа въ послѣднемъ случаѣ почти вовсе не происходитъ. Такое различное влiянiе различныхъ хлористоводородныхъ солей съ несомнѣнностью указываетъ, что агентомъ, производящимъ катализъ, является хлористый водородъ, такъ какъ если бы катализаторомъ являлся хлоръ этихъ солей, то не было бы причины, почему катализъ не совершался бы одинаково во всѣхъ вышеприведенныхъ случаяхъ.

II. Образованiе амидовъ. Послѣднiе выводы, къ которымъ мы пришли при изслѣдованiи образованiя анилидовъ, даютъ возможность заключить, какъ направится дѣйствiе катализаторовъ при образованiи амидовъ. Если для катализа необходимо присутствiе галоидоводородныхъ кислотъ, а соли аммонiя и соли аминовъ при нагрѣванiи до температуры опыта ихъ не отщепляютъ, то очевидно, что на образованiе амидовъ катализаторы не должны оказывать влiянiя. Такъ какъ этотъ выводъ подтвердился при первыхъ же опытахъ, то я счелъ возможнымъ ограничиться лишь слѣдующими двумя отрицательными опытами: въ одномъ случаѣ изслѣдовалось образованiе амида масляной кислоты изъ амміака и масляной кислоты при 182° безъ катализатора и въ присутствiи хлористаго аммонiя какъ катализатора. При второмъ опытѣ, вмѣсто амміака взятъ диизобутиламинъ и изслѣдовалось образованiе диизобутилацетамида безъ катализатора и въ присутствiи хлористоводороднаго диизобутиламина. Въ послѣднемъ случаѣ, хлористоводородная соль плавится и даетъ однородный растворъ при 182°, чего нѣтъ при первой изъ указанныхъ реакцiй.

1 ч. NH_3 и 1 ч. $C_4H_8O_2$

	Безъ катализатора.	5% HCl: хлористый аммонiй.
20 минутъ.	53,5	53,2

1 ч. (изо $C_4H_9)_2NH$ и 1 ч. $C_2H_4O_2$.

	Безъ катализатора.	1% HCl: хлористоводород. диизобутиламинъ.
40 минутъ.	21,9	20,9

Проценты образующагося амида и въ первомъ и во второмъ случаѣ одинаковы въ отсутствіи и присутствіи катализатора.

III. Катализъ и изомерія. Для проведенія аналогіи въ дѣйствіи катализаторовъ при образованіи сложныхъ эфировъ и при образованіи амидовъ, оставалось разсмотрѣть дѣйствіе катализаторовъ при образованіи амидовъ, изомерныхъ по строенію углеродной цѣпи. Напомнимъ, что при образованіи эфировъ изомерныхъ алкоголей или кислотъ, присутствіе катализаторовъ, хотя и увеличиваетъ скорость образованія, но отношенія скоростей, въ зависимости отъ строенія углеродной цѣпи, сохраняются. Приводимъ для подтвержденія этого положенія опредѣленія константъ этерификаціи этиловаго спирта и предѣльныхъ кислотъ (Сюдборо) и ароматическихъ кислотъ (Г. Гольдшмидтъ).

	k
Уксусная к. $CH_3—COOH$	3,661
Пропіоновая к. $CH_3—CH_2—COOH$	3,049
Изомасляная к. $CH_3—CH(CH_3)—COOH$	1,019
Триметилуксусная к. $CH_3—C(CH_3)_2—COOH$	0,091
Бензойная к. C_6H_5COOH	0,0128
Ортотолуиловая к. $C_6H_4(CH_3)COOH$	0,0111
Метатолуиловая к. $C_6H_4(CH_3)COOH$	0,0470
Паратолуиловая к. $CH_3C_6H_4COCH$	0,0241

Въ предѣльныхъ кислотахъ, какъ видно, константы скорости выражаютъ обычное вліяніе числа боковыхъ цѣпей, примыкающихъ къ главной цѣпи; въ ароматическихъ кислотахъ видно также обычное вліяніе относительнаго положенія боковой цѣпи. Такимъ образомъ, присутствіе катализатора не нарушаетъ вліянія строенія цѣпи.

Переходя къ образованію амидовъ, послѣ сказаннаго въ предшествующемъ раздѣлѣ, вліяніе катализаторовъ можно было испытать исключительно при образованіи изомерныхъ толуидовъ, исходя изъ изомерныхъ толуидиновъ и дѣйствуя въ присутствіи катализатора на уксусную кислоту.

4 ч. толуидиновъ и 1 ч. $C_2H_4O_2$.

	Ортотолуидинъ.		Метатолуидинъ.		Паратолуидинъ.	
	Безъ катализатора.	1% HCl.	Безъ катализатора.	1% HCl.	Безъ катализатора.	1% HCl.
10 минутъ . . .	17,91	26,12	33,15	46,24	43,78	56,46
Колич. толуида.		1,46		1,39		1,29
20 минутъ . . .	28,28	39,32	50,75	67,79	58,50	74,87
Колич. толуида.		1,39		1,33		1,28
30 минутъ . . .	36,58	53,23	59,25	78,68	67,17	83,62
Колич. толуида.		1,45		1,33		1,24

Ацетилированіе изомерныхъ толуидиновъ отъ присутствія катализатора пріобрѣтаетъ бо̀льшую скорость, но соотношеніе между процентами ацетилированія то же самое при катализаторахъ, какъ и безъ оныхъ, а именно: минимумъ скорости отвѣчаетъ ортотолуидину, а максимумъ скорости—паратолуидину. Правда, инкременты скорости различны: для орторяда максимальный = 43 въ среднемъ; для метаряда = 35; для параряда, минимальный, = 27. Разсмотрѣніе этого вопроса не входило въ тему настоящей работы: по представляемой важности, одинаковаго или различнаго вліянія катализаторовъ въ зависимости отъ строенія цѣпи углеродныхъ соединеній, этотъ вопросъ послужитъ предметомъ особаго изслѣдованія.

IV. **Выводы.** Приведенныя въ этомъ изслѣдованіи данныя можно свести къ слѣдующимъ положеніямъ:

1. При образованіи анилидовъ, взаимодѣйствіемъ основаній и кислотъ, наблюдается катализующее дѣйствіе галоидоводородныхъ кислотъ, при чемъ величина производимаго увеличенія скорости реакціи опредѣляется количествомъ катализатора.

2. Если сравнить катализующее дѣйствіе галоидоводородныхъ кислотъ въ равныхъ вѣсовыхъ отношеніяхъ, то перевѣсъ ускоряющаго дѣйствія будетъ при хлористомъ водородѣ, а іодистый водородъ оказываетъ минимальное дѣйствіе.

3. Сравненіе катализующаго вліянія галоидоводородныхъ кислотъ при условіи введенія въ реакцію одинаковаго количества ихъ іоновъ, приводитъ къ выводу, обратному предшествующему: іодистый водородъ является наиболѣе сильнымъ катализаторомъ, вліяніе

хлористаго и бромистаго водорода близко и значительно менѣе іодоводорода.

4. При образованіи анилидовъ, катализаторами являются іоны галоидоводородныхъ кислотъ, а не іоны галоидныхъ солей аммоній-наго типа, которые берутся въ реакцію.

5. Галоидоводородныя кислоты не оказываютъ катализующаго дѣйствія при образованіи амидовъ, что вытекаетъ изъ предшествующаго положенія и подтверждено опытомъ.

6. Измѣняя абсолютныя скорости реакціи, катализаторы не измѣняютъ отношеній скоростей опредѣляемыхъ строеніемъ углеродныхъ цѣпей органическихъ соединеній.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Сельско-Хозяйственнаго Института.

Дѣйствіе азотноватой окиси на непредѣльныя кислоты ряда $C_nH_{2n-2}O_2$.

И. В. Егорова.

Статья I.

Въ 1899 году Н. Я. Демьяновъ въ своемъ изслѣдованіи о дѣйствіи азотнаго ангидрида и азотноватой окиси на этиленовые углеводороды нашелъ, что строеніе подвергающагося дѣйствію азотноватой окиси непредѣльнаго углеводорода вліяетъ на полученіе тѣхъ или другихъ продуктовъ возстановленія. Такъ, продукты присоединенія азотноватой окиси къ этилену, псевдобутилену и гексилену, имѣющимъ группу $CH_2 = C<$, даютъ при возстановленіи діамины, другіе же углеводороды, триметилэтиленъ и тетраметилэтиленъ даютъ оксамины. Очень интересно было выяснить, какъ будетъ вліять на полученіе продуктовъ присоединенія азотноватой окиси присутствіе въ частицѣ другихъ группъ, напр., карбоксила; особенно въ виду того, что, если бы реакція пошла по тому же типу, какъ и съ углеводородами, то можно было ожидать полученія нѣкоторыхъ діамидокислотъ, еще мало изученныхъ.

Выясненіе этого вопроса Н. Я. Демьяновъ любезно предоставилъ мнѣ, за что я приношу ему искреннюю глубокую благодарность.

Настоящее изслѣдованіе я началъ почти 3 года назадъ, и результаты его частью были кратко напечатаны въ протоколахъ отдѣленія химіи И. О. Л. Е. А. и Э. Въ настоящее время, когда изслѣдованію подвергнуты акриловая, кротоновая, изокротоновая, метакриловая, аллилуксусная, пропилиденуксусная и олеиновая кислоты, я могу считать свою работу въ главныхъ частяхъ законченной и сообщить по этому какъ о продуктахъ взаимодѣйствія азотноватой окиси съ непредѣльными кислотами ряда $C_nH_{2n-2}O_2$, такъ и о тѣхъ законностяхъ, которыя при этомъ наблюдаются.

Въ литературѣ мы почти не встрѣчаемъ никакихъ данныхъ о дѣйствіи окисловъ азота на непредѣльныя кислоты. Все, что въ этомъ отношеніи намъ извѣстно, сводится къ слѣдующему.

По изслѣдованію Варрентраппа [1]) окислы азота не только превращаютъ олеиновую кислоту въ элаидиновую, но и даютъ какіе-то некристаллизующіеся продукты присоединенія, ближе не изслѣдованные. Лидовъ [2]) нашелъ, что при возстановленіи невысыхающихъ маселъ и олеиновой кислоты, обработанныхъ окислами азота, получаются амидопроизводныя, ближе не изслѣдованныя. Изъ жирноароматическихъ соединеній только одна коричная кислота подвергалась дѣйствію азотноватой окиси. Изъ нея Габріель [3]) получилъ продуктъ присоединенія, которому онъ даетъ такую формулу $C_6H_5CHCHCO_2H(NO_2)_2$, основываясь только на продуктахъ распаденія. Такимъ образомъ, вопросъ о дѣйствіи окисловъ азота на непредѣльныя кислоты былъ до сихъ поръ почти не затронутъ.

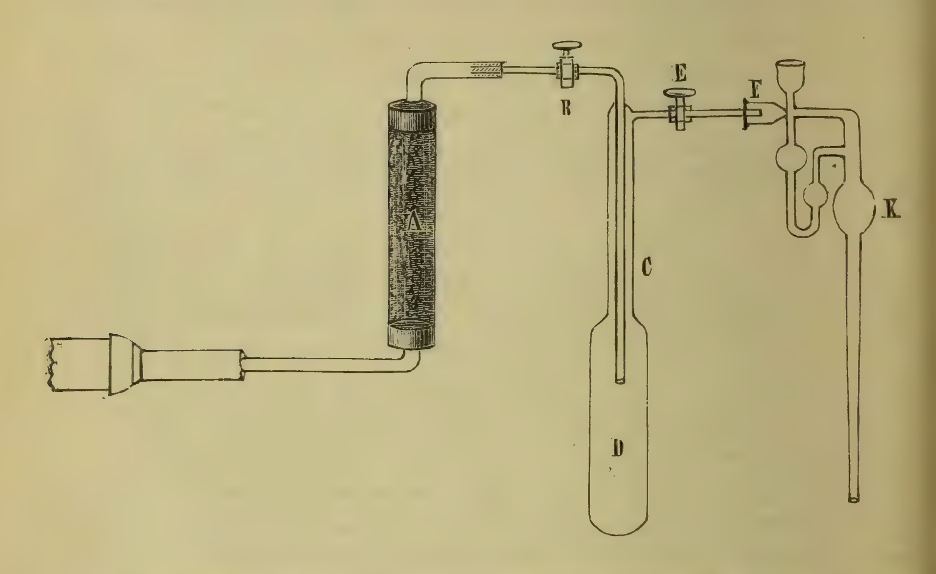
Прежде чѣмъ переходить къ собственному изслѣдованію, я считаю важнымъ сообщить о выработанномъ мною на основаніи многихъ опытовъ удобномъ способѣ полученія азотноватой окиси.

Азотноватая окись приготовлялась слѣдующимъ образомъ. Азотнокислый свинецъ безъ всякаго предварительнаго высушиванія помѣщался въ газовую трубку діаметромъ около 4 сант., длиной около 1 метра, закрытую съ одного конца желѣзной втулкой. Трубка нагрѣвалась въ печи для элементарнаго анализа, начиная съ задняго конца. Выдѣляющійся газъ проводился въ стеклянную трубку *A*, наполненную кусками пемзы, предварительно пропитанной растворомъ мѣднаго купороса и затѣмъ прокаленной до обезцвѣчиванія купороса. Высушенный такимъ образомъ газъ поступалъ черезъ

---

[1]) Lieb. Ann. *1840*, 35, стр. 196.
[2]) Ж. Р. Х. О. 27, стр. 117, 24, стр. 515, 29, стр. 312.
[3]) Berl. Ber. 18.

трубку B въ охлаждаемый снѣгомъ съ солью приборъ для сгущенія азотноватой окиси [1]). Приборъ этотъ представляетъ изъ себя длиный узкій сосудъ C съ расширеніемъ на концѣ D. Газъ, подлежащій сгущенію, входитъ въ трубку B, а несгустившаяся часть выходитъ черезъ E. Такой приборъ даетъ возможность почти вполнѣ сгущать поступающій газъ и, не смотря на довольно энергичное нагрѣваніе трубки съ азотнокислымъ свинцомъ, изъ прибора выходитъ едва замѣтная буроватая струйка. Часовъ въ 8—9 можно получить такимъ образомъ около 100—120 к. с. жидкой азотноватой окиси, застывающей при сильномъ охлажденіи въ почти безцвѣтные



кристаллы. Азотнокислый свинецъ оказывается при этомъ вполнѣ разложившимся, чего не удается достигнуть при употребленіи даже очень тугоплавкихъ ретортъ.

Употребляя приборъ, изображенный на чертежѣ, можно по желанію пользоваться какъ газообразной азотноватой окисью, такъ и жидкой. Въ первомъ случаѣ на конецъ F надѣвается пришлифованная трубка K. Для предупрежденія перетягиванія насыщаемой жидкости къ трубкѣ K припаяна вверху предохранительная воронка, куда наливается та же жидкость, что и насыщаемая. При пользованіи жидкой азотноватой окисью приборъ переворачивается нижнимъ концомъ вверхъ, и жидкость (N_2O_4) выливается черезъ кранъ E.

---

[1]) Всѣ стыки были устроены на азбестовой бумагѣ.

I. Дѣйствіе азотноватой окиси на акриловометильный эфиръ.

Акриловометильный эфиръ былъ полученъ слѣдующимъ образомъ. Аллиловый спиртъ частью собственнаго приготовленія, частью выписанный отъ Кальбаума былъ превращенъ въ дибромпропиловый спиртъ по способу Мюндера и Толленса [1]). Аллиловый спиртъ наливался въ колоколъ, опрокинутый отверстіемъ кверху, и бромъ, налитый въ отдѣльный сосудъ, былъ помѣщенъ надъ спиртомъ; такимъ образомъ реакція присоединенія брома шла въ парахъ. Хотя полученный этимъ способомъ дибромпропиловый спиртъ послѣ промыванія ѣдкой щелочью и высушиванія кипѣлъ очень хорошо (115° при 16 мм.), но выходъ былъ не очень хорошъ (около 63%), главнымъ образомъ вслѣдствіе того, что много аллилловаго спирта остается непробромированнаго, и кромѣ того реакція требуетъ продолжительнаго времени, напр., для 75 гр. аллиловаго спирта около 10 дней. Въ виду этого въ послѣднее время я пользовался способомъ Бильмана [2]), т. е. въ охлаждаемый снѣговой водой аллиловый спиртъ пропускалъ смѣсь паровъ брома и воздуха. Въ этомъ случаѣ выходъ дибромпропиловаго спирта былъ почти количественный.

Тѣмъ или инымъ путемъ полученный дибромпропиловый спиртъ окислялся въ αβ-дибромпропіоновую кислоту по методу Каспари и Толленса [3]), окисленіе производилось небольшими порціями: 50 гр. дибромпропиловаго спирта смѣшивались въ конической колбѣ съ 30 к. с. дымящей азотной кислоты и 70 к. с. азотной к. уд. в. 1,4. Вскорѣ выпадалъ слой азотнаго эфира, который самъ собою разлагался, давая дибромпропіоновую кислоту. Если реакція саморазложенія долго не наступала, что замѣчается въ томъ случаѣ, когда дибромпропиловый спиртъ чистъ, приходится вызывать саморазложеніе нагрѣваніемъ на водяной банѣ. По окончаніи реакціи, черезъ сутки, на днѣ колбы оказывается слой кристалловъ вполнѣ чистой дибромпропіоновой кислоты. Выходъ сырой кислоты около 94%. Для полученія эфира такая кислота растворялась въ метиловомъ спиртѣ (75 гр. кислоты на 60 гр. CH_3OH) и растворъ насыщался хлористымъ водородомъ. При стояніи часовъ черезъ 12 выпадалъ внизу маслянистый слой эфира. Тогда содержимое колбы разбавлялось 5 объемами воды и выдѣлившійся нерастворимый слой промывался содой.

---

[1]) Lieb. Ann. *1873*. 167. 224.

[2]) Lieb. Ann. 167. 241.

[3]) Journal pract. Chemie *1900*. 169. 215.

При обработкѣ цинкомъ эфирнаго раствора метильнаго эфира дибромпропіоновой кислоты замѣчено появленіе на стѣнкахъ колбы нерастворимаго въ эфирѣ вещества, повидимому, полимера акриловометильнаго эфира. Часовъ черезъ 8 кипяченія съ обратнымъ холодильникомъ къ эфирному раствору, слитому съ непрореагировавшаго цинка, прибавлялось около 3 объемовъ воды, при чемъ при взбалтываніи замѣчалось такое сильное разогрѣваніе, что эфиръ приходилъ въ кипѣніе, а изъ эфирнаго раствора сейчасъ же начинаютъ выдѣляться хлопья клеeобразнаго вещества, нерастворимаго ни въ водѣ, ни въ эфирѣ, которое оказалось полимеромъ акриловометильнаго эфира. Поэтому, чтобы уменьшить полимеризацію, разбавленіе водою слѣдуетъ производить осторожно, прибавляя ее малыми порціями. Такъ какъ нечистый акриловометильный эфиръ проявляетъ сильную наклонность полимеризоваться, то, по возможности, тотчасъ за разбавленіемъ нужно эфиръ отгонять. Отгонка производилась сначала изъ водяной бани, а затѣмъ изъ бани со сплавомъ Вуда, при чемъ температура сплава доводилась до 115°. Перегонъ состоитъ изъ двухъ слоевъ: верхняго изъ обыкновеннаго эфира и акриловометильнаго, нижній же представляетъ изъ себя водный растворъ акриловаго эфира. Такъ какъ въ водѣ послѣдній растворимъ довольно хорошо и не экстрагируется эфиромъ, то водная жидкость насыщалась поваренной солью, при чемъ акриловый эфиръ всплываетъ въ видѣ слоя. Отдѣлить обыкновенный эфиръ отъ акриловаго фракціонированной перегонкой является довольно трудной операціей, какъ вслѣдствіе близости температуръ кипѣнія этихъ веществъ, такъ и вслѣдствіе того, что при перегонкѣ, особенно при дневномъ освѣщеніи, всегда около половины или трети всего количества переходитъ въ полимеръ. Въ виду этого выдѣленіе въ чистомъ состояніи акриловаго эфира я производилъ только въ началѣ, а потомъ высушенный прокаленнымъ сѣрнокислымъ натріемъ эфирный растворъ прямо пускался въ работу.

Насыщеніе акриловометильнаго эфира азотноватой окисью производилось такъ, что эфирный растворъ его охлаждался смѣсью снѣга съ солью, и въ него пропускалась азотноватая окись. Вначалѣ послѣдняя, повидимому, только растворяется, по крайней мѣрѣ не бываетъ замѣтно повышенія температуры, но вскорѣ температура повышается, появляется зеленоватая окраска, которая усиливается и, наконецъ, переходитъ въ бурую, что указываетъ на избытокъ азотноватой окиси. Такъ какъ я употреблялъ эфирные растворы съ неизвѣстнымъ содержаніемъ акриловометильнаго эфира, то для

сужденія о томъ, достаточно ли пропущено азотноватой окиси, я пользовался измѣненіемъ цвѣта и насыщеніе прекращалъ только послѣ появленія бурой окраски.

Эфирный растворъ, содержащій избытокъ окисловъ азота, оставлялся часа три стоять въ холодильной смѣси, затѣмъ, вылитый въ чашку, ставился на ночь подъ тягой. Въ теченіе ночи эфиръ обыкновенно улетаетъ [1]) и остается густое желтоватое масло съ рѣзкимъ запахомъ. При сохраненіи масла въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой замѣчается выдѣленіе пузырьковъ какого-то газа, а сама жидкость становится все гуще. Полученное такимъ образомъ вещество при нагрѣваніи въ пробиркѣ бурно разлагается съ выдѣленіемъ бурыхъ окисловъ азота, при дѣйствіи воднаго раствора ѣдкаго кали переходитъ въ растворъ съ краснобурымъ цвѣтомъ, при чемъ замѣчается сильное разогрѣваніе.

Въ такомъ веществѣ, простоявшемъ въ пустотѣ 5 дней, былъ опредѣленъ азотъ.

1) Вещества взято 0,2107 гр.; получено влажнаго азота, при 16° и давленіи 740 мм., 21,2 к. с., т. е. 11,37%.

2) Продуктъ стоялъ въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой 10 дней, воздухъ изъ колокола выкачивался нѣсколько разъ въ день. Взято вещества 0,1757 гр., получено влажнаго азота 17,6 к. с. при 17° и давленіи 748 мм т. е. 11,38%.

Требуется для	$C_4H_6O_2N_2O_4$	15,7% N
	$C_4H_6O_2NO_2OH$	9,4% N

Такимъ образомъ получались цифры среднія между той величиной, какая нужна для соединенія $C_4H_6O_2N_2O_4$, и той, которая требуется формулой $C_4H_6O_2NO_2OH$. Избытокъ азота противъ требуемаго второй формулой можно объяснить, предположивъ, что получившееся сперва соединеніе $C_4H_6O_2N_2O_4$ разлагается, давая соединеніе $C_4H_6O_2NO_2OH$.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса продукта присоединенія окисловъ азота къ акриловометильному эфиру было произведено въ бензольномъ растворѣ по методу Рауля съ термометромъ Бекмана:

---

[1]) Очень часто (почти въ половинѣ случаевъ полученія продукта присоединенія) при испареніи эфира наблюдалось такое сильное саморазогрѣваніе, что весь продуктъ реакціи разлагался и превращался въ черную ноздреватую массу. Чтобы предотвратить это саморазложеніе, я удалялъ эфиръ токомъ сухой углекислоты, при чемъ колба съ продуктомъ присоединенія ставилась въ воду; во всѣхъ случаяхъ, когда я примѣнялъ этотъ способъ отгонки эфира, продуктъ оставался цѣлъ и разогрѣванія не замѣчалось.

Растворителя взято 16,66 гр., вещества 0,1486, пониженіе температуры замерзанія найдено 0,1675°. Вычисленъ молекулярный вѣсъ 266.

Молекулярный вѣсъ соединенія	$C_4H_6O_6N_2$	178
» » »	$C_4H_7O_6N$	145

т. е. продуктъ присоединенія имѣетъ двойной молекулярный вѣсъ.

При нагрѣваніи продукта присоединенія въ запаянной трубкѣ на водяной банѣ съ 10 объемами дымящей соляной кислоты выдѣлился вверху безцвѣтный слой хлористаго метила, а въ водной жидкости, окрашенной въ желтоватый цвѣтъ, найдены гидроксиламинъ и щавелевая кислота. Первый доказанъ способностью продукта реакціи на холоду возстановлять щелочной растворъ окиси мѣди, а вторая по образованію щавелевокислаго фенилгидразина, кристаллизующагося въ тонкихъ листочкахъ и имѣющаго температуру плавленія одинаковую съ температурой плавленія соли, нарочно приготовленной изъ щавелевой кислоты и фенилгидразина, а также по образованію щавелевокислаго кальція.

Чтобы дать представленіе о густотѣ продукта присоединенія я приведу слѣдующій опытъ: черезъ капиллярную трубку нѣкоторый объемъ воды при 20° вытекаетъ въ 13,2 сек.; черезъ ту же трубку, при той же температурѣ, тотъ же объемъ продукта присоединенія вытекаетъ черезъ 85 минутъ.

Дѣйствіе азотноватой окиси на акриловую кислоту.

Акриловая кислота получалась по способу Бильмана [1]), т. е. дѣйствіемъ цинка въ водномъ растворѣ на $\alpha\beta$-дибромпропіоновую кислоту. Послѣ окончанія реакціи водный растворъ цинковой соли пересыщался сѣрной кислотой и акриловая кислота отгонялась водянымъ паромъ. Отгонъ насыщался углекислымъ кальціемъ, водный растворъ кальціевой соли выпаривался до небольшого объема и разлагался соляной кислотой; выдѣлившаяся при этомъ акриловая кислота извлекалась эфиромъ. По отгонкѣ эфира акриловая кислота перегонялась, причемъ она кипѣла 138°—145°. При перегонкѣ большая часть акриловой кислоты переходила въ полимеръ. Такъ какъ соляная кислота способствуетъ полимеризаціи, то я, для удаленія избытка ея, взбалтывалъ эфирный растворъ акриловой кислоты съ акриловокислымъ серебромъ. Такое дополненіе къ способу Бильмана оказалось очень полезнымъ, потому что акриловая кис-

[1]) Bülmann. Journal pract. Chemie *1900*. **169**, 215.

лота такимъ образомъ очищенная при перегонкѣ полимеризуется въ значительно меньшемъ количествѣ.

Растворъ акриловой кислоты въ петролейномъ эфирѣ [1]), охлажденный ледяной водой, смѣшивался по немногу съ охлажденнымъ же растворомъ азотноватой окиси въ петролейномъ эфирѣ. Быстроту сливанія растворовъ я регулировалъ въ зависимости отъ температуры, какую показывалъ погруженный въ смѣсь реагирующихъ веществъ термометръ. Причемъ всякій разъ послѣ прибавленія раствора азотноватой окиси къ раствору акриловой кислоты замѣчалось поднятіе температуры градусовъ на 7. Новое количество прибавлялось только послѣ паденія температуры до $+4^{\circ}$. При этомъ по прибавленіи приблизительно $\frac{2}{5}-\frac{1}{2}$ всего количества азотноватой окиси, нужнаго по теоріи, замѣчалось появленіе мути, которая на днѣ колбы вскорѣ собиралась въ зеленаго цвѣта слой, изъ котораго выдѣлились пузырьки газа. При долгомъ (2 недѣли) стояніи на холоду (темп. около 10°) въ нижнемъ слоѣ появилось твердое вещество. Приблизительно еще черезъ 2 недѣли послѣ появленія кристалловъ, послѣдніе были отдѣлены отъ жидкости частью отсасываніемъ черезъ азбестовую бумагу, частью на пористой пластинѣ. Это кристаллическое вещество почти не растворимо ни въ эфирѣ, ни въ спиртѣ, ни въ петролейномъ эфирѣ, ни въ уксусномъ эфирѣ, очень плохо растворяется въ кипящемъ ацетонѣ, лучше въ горячемъ нитробензолѣ, но при этомъ частью разлагается. При дѣйствіи крѣпкаго раствора ѣдкаго кали даетъ соль, растворимую въ горячей водѣ съ желтоватымъ цвѣтомъ, содержитъ азотъ.

0,1018 гр. вещества при сожженіи по Дюма дали 11 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при давленіи 754 мм. и при 19°, т. е. 12,32%.

Для $CH_2CHCO_2HNO_2OH$ нужно 10,4%
» $CH_2CHCO_2H(NO_2)_2$ » 17,07%.

Температура плавленія кристаллическаго вещества, перекристаллизованнаго изъ ацетона, не могла быть опредѣлена [1]).

Если принять во вниманіе удивительно малую растворимость даннаго вещества въ обычныхъ органическихъ растворителяхъ и высокую температуру плавленія, то можно сдѣлать заключеніе, что это вещество представляетъ изъ себя полимеръ продукта присоеди-

---

[1]) Петролейный эфиръ очищался взбалтываніемъ съ сѣрной кислотой и потомъ съ дымящейся азотной. Затѣмъ въ качествѣ растворителя бралась фракція до 65°. Повѣрочные опыты показали, что на такой петролейный эфиръ N_2O_4 не дѣйствуетъ.

ненія. Прямое же опредѣленіе молекулярнаго вѣса въ ацетонѣ не удалось вслѣдствіе малой его растворимости.

Густая желтоватая жидкость, промытая послѣ отдѣленія отъ кристаллической части нѣсколько разъ петролейнымъ эфиромъ, сушилась въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой и параффиномъ около недѣли. Послѣ сушки она представляла изъ себя очень мало подвижное вещество съ рѣзкимъ своеобразнымъ запахомъ, разлагающееся при нагрѣваніи съ выдѣленіемъ бурыхъ окисловъ азота; въ крѣпкомъ ѣдкомъ кали растворяется съ сильнымъ разогрѣваніемъ, при чемъ растворъ окрашивается въ бурокрасный цвѣтъ.

0,2854 гр. вещества при сожженіи по Дюма дали 30,6 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при 754 мм. давленія и температурѣ 21°, т. е. 12,03%.

Для $CH_2CHCO_2HNO_2OH$ нужно 10,4% N
» $CH_2CHCO_2H(NO_2)_2$ » 17,07% N.

Слѣдовательно, получились цифры среднія между двуазотнымъ и одноазотнымъ производнымъ, подобно тому, какъ это наблюдалось и для акриловаго эфира.

Такой продуктъ былъ возстановленъ совершенно при тѣхъ же условіяхъ, какъ описано ниже для продукта присоединенія къ акриловометильному эфиру, при чемъ были получены совершенно одинаковые результаты.

Возстановленіе продукта присоединенія окисловъ азота къ акриловометильному эфиру.

Возстановленіе продукта присоединенія окисловъ азота къ акриловометильному эфиру производилось такимъ образомъ, что отвѣшенное количество зерненаго олова, по разсчету, чтобы олово, перейдя въ двухлористое, могло возстановить динитросоединеніе, обливалось 1 — 2 к. с. дымящей соляной кислоты; минутъ черезъ 5 послѣ этого къ охлажденному раствору двухлористаго олова приливалось нѣсколько капель продукта присоединенія. Тотчасъ же замѣчается сильное вскипаніе и сильное разогрѣваніе жидкости, которая охлаждалась холодной водой. Послѣ прекращенія кипѣнія прибавлялось еще нѣкоторое количество продукта присоединенія, и такъ продолжалось до тѣхъ поръ, пока новая прибавка продукта не вызывала вскипанія и разогрѣванія. Тогда вновь при-

---

[1]) Вещество при нагрѣваніи до 180° бурѣетъ, при 200° чернѣетъ и не плавится даже при 280°.

бавлялось нѣкоторое количество соляной кислоты и т. д. Такимъ образомъ возстановленіе велось оловомъ, соляной кислотой и двухлористымъ оловомъ. Такой способъ возстановленія пришлось выбрать послѣ того, какъ оказалось, что при возстановленіи обычнымъ путемъ, т. е. оловомъ и соляной кислотой, при чемъ возстановляемое вещество смѣшивается съ оловомъ, и къ смѣси по каплямъ прибавляется соляная кислота, неудобенъ, потому что наступающее при этомъ сильное разогрѣваніе ведетъ къ саморазложенію продукта. По прибавленіи всего продукта присоединенія продуктъ реакціи нагрѣвался нѣкоторое время на водяной банѣ, водная жидкость сливалась съ нерастворившагося олова и сильно разбавлялась водой. Олово осаждалось сѣроводородомъ; фильтратъ отъ сѣрнистаго олова кипятился для удаленія соляной кислоты и амміака съ окисью свинца до полнаго исчезновенія щелочной реакціи въ парахъ. Хлористый свинецъ отфильтровывался, фильтратъ, упаренный на водяной банѣ до небольшого объема, вновь обработывался сѣроводородомъ, при чемъ осаждалось значительное количество сѣрнистаго свинца; фильтратъ отъ сѣрнистаго свинца обработывался влажной окисью серебра для полнаго удаленія хлористаго водорода. Эта обработка окисью серебра производилась при слабомъ нагрѣваніи, при чемъ всегда стѣнки колбы покрывались слоемъ металлическаго серебра. Жидкость, отфильтрованная отъ избытка окиси серебра и хлористаго серебра, имѣла желтый цвѣтъ и при стояніи мутилась отъ выдѣленія мелкораздробленнаго серебра, которое не удается удалить фильтрованіемъ. При обработкѣ этой жидкости сѣроводородомъ выдѣляется большое количество сѣрнистаго серебра. Фильтратъ отъ сѣрнистаго серебра выпаривался до небольшого объема, при чемъ замѣчается пожелтѣніе жидкости. Послѣ обезцвѣчиванія кипяченіемъ съ животнымъ углемъ растворъ сгущался въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой. При испареніи воды на стѣнкахъ и днѣ кристаллизаціонной чашки замѣчается выдѣленіе мелкихъ кристалловъ, количество которыхъ при сгущеніи раствора увеличивается. Если испареніе довести до конца, то получается почти твердая масса кристалловъ, загрязненныхъ бурымъ смолистымъ веществомъ, которое удается удалить промываніемъ кристалловъ 50% спиртомъ. Полученное такимъ образомъ вещество, нѣсколько разъ перекристаллизованное изъ воды, чисто бѣлаго цвѣта, нейтральной на лакмусъ реакціи, кристаллизуется изъ воды въ ромбикахъ, сильно дѣйствующихъ на поляризованный лучъ свѣта; имѣетъ сладковатый вкусъ и при медленномъ нагрѣваніи около 218° начинаетъ желтѣть, при 228° бу-

рѣетъ, а при 234°—235° плавится съ разложеніемъ. Вещество это нерастворимо ни въ абсолютномъ спиртѣ, ни въ эфирѣ, ни въ бензолѣ, ни въ хлороформѣ. Въ водѣ растворяется, при чемъ въ горячей гораздо лучше, чѣмъ въ холодной.

Опредѣленіе растворимости было произведено такимъ образомъ, что большой избытокъ вещества былъ облитъ такимъ количествомъ воды, имѣющей температуру 60°, что часть вещества оставалась нерастворенной. Затѣмъ растворъ при частомъ взбалтываніи оставленъ охлаждаться до тѣхъ поръ, пока онъ не принялъ температуру 20°. Тогда пипеткой была взята часть жидкости и профильтрована во взвѣшенный стаканчикъ. Раствора взято 5,77 гр.; по испареніи на водяной банѣ воды остатокъ высушенъ при 90°—100°. Сухого вещества оказалось 0,1013 гр., откуда найдено, что 1 ч. вещества при 20° растворяется въ 55,96 ч. воды.

Вещество это было анализировано.

1) 0,1733 гр. вещества дали воды 0,1027 гр. и CO_2—0,2164, т. е. H—6,58% C—34,15%.

2) 0,1458 гр. вещества при опредѣленіи азота по Дюма дали 17,5 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при 24° и давленіи 757 мм. т. е. 13,4% N.

3) 0,0954 гр. вещества дали 11,5 к. с. азота при 19° и давленіи 733 мм. т. е. 13,37% N.

По теоріи для вещества $CH_2CHCO_2HOHNH_2$ требуется

		Найдено.
N	13,33%	13,4 и 13,37%
C	34,28%	34,15
H	6,96%	6,58

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса, произведенное по температурѣ замерзанія воднаго раствора, по методу Рауля съ термометромъ Бекмана, дало:

Количество растворителя 15,5 гр., вещества взято 0,0213 гр., пониженіе температуры замерзанія 0,03°; опредѣленъ молекулярный вѣсъ 87.

2) Количество растворителя 15,5 гр., вещества взято 0,133 гр., пониженіе 0,165°. Найденъ молекулярный вѣсъ 96. По теоріи вещество $CH_2CHCO_2HNH_2OH$ имѣетъ частичный вѣсъ 105.

Итакъ, на основаніи вышеприведенныхъ анализовъ и опредѣленія молекулярнаго вѣса, приходится сдѣлать выводъ, что продуктъ присоединенія окисловъ азота къ акриловометильному эфиру при возстановленіи даетъ амидооксипропіоновую кислоту.

Что дѣйствительно данное вещество представляетъ изъ себя свободную кислоту, а не эфиръ видно изъ отношенія воднаго его раствора къ основной углекислой мѣди. Если водный растворъ про-

дукта возстановленія нагрѣвать съ основной углекислой мѣдью, то замѣчается обильное выдѣленіе угольнаго ангидрида, и жидкость оказывается окрашенной въ интенсивный синій цвѣтъ, въ толстыхъ слояхъ кажущійся совершенно чернымъ. При выпариваніи такого раствора получается некристаллизующійся сиропъ. Если же сгущенный сиропъ быстро охладить, то почти все закристаллизовывается въ густую массу, состоящую изъ микроскопическихъ иголочекъ голубого цвѣта. Подобный же растворъ и такая же кристаллическая мѣдная соль получены были и при нагрѣваніи воднаго раствора продукта возстановленія съ свѣжеосажденнымъ гидратомъ окиси мѣди. Въ мѣдной соли, высушенной въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой, опредѣлена мѣдь. 0,3537 гр. соли послѣ прокаливанія дали 0,1292 окиси мѣди, т. е. 29,17 % Cu. Для соединенія $C_3H_5O_3NCu + 3H_2O$ [1]) вычислено 28,79% Cu.

Вторымъ доказательствомъ, что данное вещество не эфиръ, можетъ служить его отношеніе къ HJ уд. в. 1,96. 0,5 гр. вещества нагрѣты въ запаянной трубкѣ съ 4 к. с. іодистоводородной кислоты на кипящей водяной банѣ около 4 часовъ. При вскрытіи трубки давленія почти не замѣчалось. Растворъ разбавленъ водой и перегнанъ. Въ пріемникѣ не найдено ни слѣда іодистаго метила.

Омыленіе эфира могло произойти или при возстановленіи, которое, какъ указано выше, всегда сопровождается сильнымъ разогрѣваніемъ и ведется при избыткѣ крѣпкой соляной кислоты, или при удаленіи соляной кислоты кипяченіемъ съ окисью свинца. Чтобы выяснить это, удаленіе соляной кислоты было произведено безъ нагрѣванія настаиваніемъ 1) съ углекислымъ свинцомъ, 2) съ углекислымъ серебромъ. Какъ въ томъ, такъ и въ другомъ случаѣ въ фильтратѣ отъ хлористыхъ свинца и серебра оказалось растворимое въ водѣ въ первомъ случаѣ свинцовое, во второмъ серебряное соединеніе, которыя послѣ разложенія сѣроводородомъ кристаллизуются такъ же, какъ и амидооксипропіоновая кислота и имѣютъ ту же температуру плавленія, т. е. 234°. Такимъ образомъ вѣроятнѣе всего допустить, что возстановленіе продукта присоединенія сопровождается его омыленіемъ, на что указываетъ энергичное вскипаніе жидкости.

Хлористоводородная соль амидооксипропіоновой кислоты была получена слѣдующимъ образомъ. Къ очень крѣпкому раствору амидооксипропіоновой кислоты прибавлено нѣсколько капель хлористо-

---

[1]) Ср. Berl. Ber. *1902.* 35, 3795.

водородной кислоты (уд. в. 1,19), затѣмъ спирта и эфира до появленія мути. Мутная жидкость выдѣлила на стѣнкахъ и на днѣ стакана, въ которомъ производилось осажденіе, капли, которыя при стояніи часа черезъ 4 начали кристаллизоваться, и на слѣдующій день получился рыхлый осадокъ хлористоводородной соли, замѣчательно легко растворимой въ водѣ. Водный растворъ соли имѣетъ на лакмусъ кислую реакцію. Соль кристаллизуется въ иглахъ. Промытая спиртомъ и эфиромъ и высушенная въ теченіе 2-хъ дней въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой она плавится около 90°, а простоявшая въ пустотѣ около трехъ недѣль и предварительно сушеная 8 часовъ при 70° плавится 129°—131°. Въ такой соли былъ опредѣленъ хлоръ.

Навѣска 0,1671 гр. дала 0,1675 гр. хлористаго серебра, что отвѣчаетъ 24,78% Cl. По теоріи для хлористоводородной соли амидооксипропіоновой кислоты нужно 25,088 Cl.

Затѣмъ былъ полученъ платинатъ такимъ образомъ, что къ водному раствору хлористоводородной соли прибавленъ избытокъ хлорной платины, и растворъ оставленъ въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой. По испареніи воды полученное кристаллическое вещество для удаленія избытка $PtCl_4$ обработано спиртомъ. Оставшіеся кристаллы растворены въ водѣ, и растворъ поставленъ въ эксикаторъ, гдѣ при медленномъ испареніи получились прекрасно образованные пластинчатые кристаллы до 0,5 сант. величиной. Кристаллы при храненіи въ пустотѣ вывѣтриваются и кромѣ того при высушиваніи при 90° теряютъ въ вѣсѣ. Въ нихъ опредѣлена вода и платина.

1) 0,3947 гр. хлороплатината, стоявшаго недѣлю въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой, высушено при 90°. Потеря въ вѣсѣ 0,0215 гр. т. е. 5,42%. Послѣ прокаливанія получено платины 0,1177 гр. т. е. 31,53% на абсолютно сухое вещество.

2) 0,3996 гр. платината, просушеннаго пропускной бумагой, при высушиваніи при 90° потеряли въ вѣсѣ 0,0421 гр. т. е. 10,54%; послѣ прокаливанія получено 0,1126 гр. платины, т. е. на абсолютно сухое вещество 31,49%.

3) 0,4097 гр. платината, просушеннаго пропускной бумагой, потеряли при 90° 0,0427 гр. т. е. 10,42% и при прокаливаніи дали 0,1159 гр. платины, т. е. 31,3%.

Для	$(CH_2CHCO_2HNH_2OHHCl)_2\ PtCl_4$ нужно платины	31, 39%.
Воды для	$(CH_2CHCO_2HNH_2OHHCl)_2PtCl_4\ 2H_2O$	5,4%.
» »	$(CH_2CHCO_2HNH_2OHHCl)_2PtCl_4\ 5H_2O$	10,27%.

Итакъ составъ платината и хлористоводородной соли подтверждаетъ, что данное основаніе ничто иное, какъ амидооксипропіоновая кислота. На то же самое указываетъ и ея отношеніе къ азотистокислому серебру. Если водный растворъ основанія нагрѣвать на водяной банѣ съ небольшимъ избыткомъ противъ теоріи азотисто-

кислаго серебра, то замѣчается выдѣленіе азота и возстановленіе серебра. Продуктъ реакціи, обработанный сѣроводородомъ и отфильтрованный отъ сѣрнистаго серебра, послѣ выпариванія далъ некристаллизующійся сиропъ, изъ котораго получена характерная для глицериновой кислоты трудно растворимая свинцовая соль.

Что касается строенія полученной мною амидооксипропіоновой кислоты, то оно устанавливается путемъ сравненія. Соединеній, имѣющихъ формулу $CH_2CHCO_2HOHNH_2$, можетъ быть по теоріи два, если не считать стереоизомеровъ: $CH_2NH_2CHOHCO_2H$ и $CH_2OHCHNH_2CO_2H$ и оба они извѣстны.

Въ первый разъ соединеніе состава $C_3H_7O_3N$ было получено Крамеромъ [1]) при расщепленіи шелковаго клея. Кипятя въ теченіе 9 часовъ шелковый клей, названный имъ серациномъ, съ сѣрной кислотой (1 об. H_2SO_4 на 4 об. воды), онъ, по удаленіи сѣрной кислоты известковымъ молокомъ, замѣтилъ, что изъ раствора выпадаетъ при его сгущеніи кристаллическое тѣло, по внѣшнему виду похожее на глицинъ, но отличающееся отъ него растворимостью. Онъ назвалъ это новое вещество сериномъ. Серинъ образуетъ хорошіе кристаллы, растворимые въ водѣ при 20° въ 24 частяхъ, нерастворимые въ спиртѣ и эфирѣ. Водный растворъ имѣетъ сладковатый вкусъ и не реагируетъ на растительныя краски. Даетъ мѣдное соединеніе, кристаллизующееся въ микроскопическихъ иглахъ; серебряное соединеніе разлагается при выпариваніи съ выдѣленіемъ металлическаго серебра, даетъ баріевое соединеніе, имѣющее щелочную реакцію, но непостояннаго состава. Затѣмъ были получены кристаллическая хлористоводородная соль, азотнокислая, сѣрнокислая, а при дѣйствіи азотистой кислоты глицериновая кислота.

Синтетически соединеніе состава $C_3H_7O_3N$ въ первый разъ было приготовлено Меликовымъ при нагрѣваніи съ амміакомъ въ запаянной трубкѣ эфировъ хлоромолочныхъ кислотъ, полученныхъ имъ 1) при дѣйствіи хлорноватистой кислоты на акриловую кислоту [2]) и 2) при дѣйствіи соляной кислоты на глицериновую кислоту [3]). Изъ продуктовъ реакціи Меликовъ выдѣлилъ кристаллическую амидомолочную кислоту, дающую кристаллическую хлористоводородную соль и мѣдную соль, кристаллизующуюся въ иглахъ и растворяющуюся съ темноголубымъ цвѣтомъ. Растворимость въ водѣ полученной такимъ образомъ амидомолочной кислоты была иная, чѣмъ найденная Крамеромъ: именно 1 ч. растворяется въ 5—6 частяхъ

[1]) Emil Cramer. Journal f. prakt. Chemie *1865* г. 91.

[2]) Berl. Ber. 12, 178, Ж. Р. Х. О. 13, 155 и 210.

[3]) Berl. Ber. 12, 2227.

воды при 20°. Такъ какъ Меликовъ [1]), нагрѣвая съ HJ молочную кислоту, полученную имъ при возстановленіи цинкомъ и сѣрной кислотой жидкой хлоромолочной кислоты, получилъ β-іодпропіоновую кислоту, то, казалось бы относительно вещества, полученнаго имъ, не можетъ быть никакого сомнѣнія, т. е. это α-амидо-β-оксипропіоновая кислота. То же самое вещество было получено имъ и другимъ способомъ, именно при нагрѣваніи съ амміакомъ глицидной кислоты

$$\begin{array}{l} CH_2 \diagdown \\ \;| \qquad\;\; > O \\ CH \diagup \\ \;| \\ CO_2H \,. \end{array}$$

Эрленмейеръ [2]), дѣйствуя амміакомъ на β-хлоромолочную кислоту, получилъ амидопроизводное, которое по своимъ свойствамъ, а главное—растворимости больше походило на вещество Меликова, чѣмъ Крамера. Такое странное полученіе одной и той же амидооксикислоты изъ разныхъ хлоромолочныхъ кислотъ могло быть объяснено только тѣмъ, что при дѣйствіи амміака на хлоромолочную кислоту прежде всего происходитъ отнятіе галоидоводорода и получается глицидная кислота, а уже потомъ къ глицидной кислотѣ присоединяется амміакъ. Тогда, какъ изъ α, такъ и изъ β-хлоромолочной кислоты должна получиться одна и та же амидооксипропіоновая кислота, т. е. реакція образованія серина или изосерина совершается по слѣдующей схемѣ [3]):

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ \;| \\ CHCl \\ \;| \\ COOH \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} CH_2 \diagdown \\ \;| \qquad\;\; > O \\ CH \diagup \\ \;| \\ COOH \end{array} + NH_4Cl$$

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ \;| \\ CHOH \\ \;| \\ COOH \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} CH_2 \diagdown \\ \;| \qquad\;\; > O \\ CH \diagup \\ \;| \\ COOH \end{array} + NH_4Cl$$

$$\begin{array}{l} CH_2 \diagdown \\ \;| \qquad\;\; > O \\ CH \diagup \\ \;| \\ COOH \end{array} + NH_3 = C_3H_5NH_2O_3$$

---

[1]) Berl. Ber. 13, 956.

[2]) Berl. Ber. 13, 1077.

[3]) Ж. Р. Х. О. 13, 230.

Итакъ, изслѣдованія Меликова и Эрленмейера совершенно не выяснили строенія серина.

Честь разъясненія строенія серина и изосерина принадлежитъ Фишеру [1]). Фишеръ, дѣйствуя на гликолевый алдегидъ послѣдовательно спиртовымъ растворомъ амміака, синильной кислотой и хлористымъ водородомъ, получилъ хлористоводородную соль серина. Для выдѣленія изъ нея свободнаго основанія и для удаленія находящагося въ растворѣ хлористаго аммонія онъ кипятилъ растворъ съ окисью свинца и перешедшій въ растворъ свинецъ удалялъ сѣроводородомъ. Затѣмъ растворъ чистаго серина сгущался въ пустотѣ и осаждался спиртомъ. Выходъ 9% противъ теоріи. Полученный такимъ образомъ серинъ ничѣмъ не отличался отъ серина Крамера. При быстромъ нагрѣваніи онъ начинаетъ бурѣть около 225° и плавится съ выдѣленіемъ газовъ при 240° (попр. 246°), даетъ фенилмочевину съ т. пл. 165°—166° (попр. 168°—169°). Для доказательства мѣста амидной группы Фишеръ нагрѣвалъ амидооксипропіоновую кислоту съ іодистоводородной кислотой уд. в. 1,96 и краснымъ фосфоромъ въ запаянной трубкѣ 5 часовъ до 120°—125°. При этомъ онъ получилъ послѣ удаленія іодистаго водорода амидопропіоновую кислоту (выходъ 95%) съ температурой плавленія 285° (попр. 295°), одинаковой съ температурой плавленія природнаго аланина. Такимъ образомъ Фишеръ доказалъ, что серинъ Крамера— α-амидо-β-оксипропіоновая кислота.

Кромѣ того онъ же приготовилъ β-амидо-α-оксипропіоновую кислоту—изосеринъ, исходя изъ β-хлоромолочной кислоты, дѣйствуя на послѣднюю амміакомъ при нагрѣваніи до 130° въ теченіе 4 часовъ. Полученный такимъ образомъ изосеринъ бурѣетъ при 238° и плавится при 242° (попр. 248°) съ выдѣленіемъ газовъ. Фенилуреидокислота, приготовленная изъ него, плавится 180°—181° (попр. 183°—184°). При нагрѣваніи съ іодистымъ водородомъ при тѣхъ же условіяхъ, какъ и серинъ, даетъ β-амидопропіоновую кислоту съ т. пл. 195°—196° (попр. 199°—200°).

Для выясненія строенія амидооксипропіоновой кислоты, полученной мною при возстановленіи продукта присоединенія окисловъ азота къ акриловой кислотѣ, я во первыхъ приготовилъ фенилуреидокислоту и кромѣ того возстановилъ амидооксипропіоновую кислоту въ амидопропіоновую.

---

[1]) Berl. Ber. *1902*, 3787 u. Sitzungsber. d. k. pr. Akad. d. Wissensch. zu Berlin *1902*, 78.

Фенилуреидокислота была приготовлена слѣд. образомъ: 0,5 гр. амидооксипропіоновой кислоты, имѣвшей температуру плавленія 242° съ разложеніемъ, растворены въ водѣ, къ которой прибавлено нѣсколько капель ѣдкаго кали. Къ охлажденному снѣговой водой раствору по каплямъ при постоянномъ побалтываніи прибавленъ нѣкоторый избытокъ фенилизоціаната. Послѣдній сначала растворялся довольно быстро, а затѣмъ медленно. Растворъ съ нерастворившимся избыткомъ фенилизоціаната оставленъ стоять въ снѣговой водѣ 12 часовъ, затѣмъ профильтрованъ черезъ мокрый фильтръ и подкисленъ соляной кислотой, при чемъ растворъ остался прозрачнымъ. Когда же жидкость была сгущена, то мочевина начала выкристаллизовываться. Выдѣлившіеся кристаллы растворены въ горячемъ спиртѣ и вновь выдѣлены охлажденіемъ. Полученное такимъ образомъ вещество плавилось 178°—180°. Перекристаллизованное же изъ воды и просушенное фильтровальной бумагой оно плавилось при 115° и только послѣ двухдневнаго сушенія надъ сѣрной кислотой температура плавленія поднялась до 162° — 168°; еще выше поднять температуру плавленія сушеніемъ надъ сѣрной кислотой не удалось. Если же это вещество, плавившееся 162° — 168°, перекристаллизовать изъ спирта, то мочевина сразу плавится 177°—178°.

Въ фенилуреидокислотѣ, перекристаллизованной изъ воды, опредѣленъ былъ азотъ и кристаллизаціонная вода.

0,4476 гр. вещества при сушеніи сначала 3 часа при 80°, а потомъ до постояннаго вѣса при 100°, потеряли 0,042 гр. воды, т. е. 9,38%. Для $C_{10}H_{12}O_4N_2 1,25H_2O$ нужно 9,55% H_2O.

0,1035 гр. вещества, высушеннаго до постояннаго вѣса при 100°, дали при сожженіи по Дюма 11,4 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при 20° и давленіи 751 мм., т. е. 12,45% азота.

Для $CO\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NHCH_2CHOHCO_2H \end{cases}$ нужно 12,49% N

Возстановленіе амидооксипропіоновой кислоты до амидопропіоновой было произведено такъ, что 1 гр. серина нагрѣвался при 125° въ запаянной трубкѣ съ 10 к. с. іодистоводородной кислоты уд. в. 1,96 и 0,5 гр. краснаго фосфора въ теченіе 5—6 часовъ. Затѣмъ продуктъ реакціи разбавленъ водой и кипятился съ окисью свинца для удаленія іодистаго водорода. Фильтратъ отъ образовавшагося іодистаго свинца обработанъ сѣроводородомъ. Растворъ, отдѣленный отъ сѣрнистаго свинца, сгущенъ на водяной банѣ, при чемъ получился сиропъ, который вскорѣ закристаллизовался. Кристаллы, отдѣленные на пористой пластинкѣ отъ маточнаго раствора, вновь

перекристаллизованы изъ воды. Температура плавленія полученнаго такимъ образомъ вещества была 194°. Не смотря на то, что реакція возстановленія была повторена 6 разъ при разныхъ условіяхъ, ни разу не было получено вещества, плавившагося выше.

Итакъ, принимая во вниманіе свойства серина и изосерина и ихъ производныхъ и сравнивъ ихъ со свойствами полученной мной амидооксипропіоновой кислоты и ея производныхъ, необходимымъ является признать, что при возстановленіи продукта присоединенія окисловъ азота къ акриловой кислотѣ и ея метильному эфиру получается α-окси-β-амидопропіоновая кислота, или изосеринъ, на что указываетъ также мѣдная соль, которая по анализу оказалась основной, какъ и у изосерина, между тѣмъ какъ серинъ даетъ только среднюю соль.

(*Продолженіе слѣдуетъ*).

Изъ химической лабораторіи Московскаго Сельскохозяйственнаго Института.

Объ отношеніи $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH-CH_2J$ къ ѣдкому кали.

Н. Я. Демьянова.

Получивъ въ 1887 г. триметиленъ по новому простому способу, Г. Г. Густавсонъ [1]) открылъ путь къ болѣе подробному изслѣдованію какъ самого триметилена, такъ и его ближайшихъ производныхъ и гомологовъ. Въ результатѣ этихъ изслѣдованій получилось болѣе близкое знакомство съ этими соединеніями и обнаружилась непрочность триметилена и его ближайшихъ производныхъ, напримѣръ, одноохлореннаго триметилена. Эта непрочность выражается въ способности легко размыкаться. Достаточно вспомнить, что дѣйствіе брома, галоидоводородныхъ кислотъ, сѣрной кислоты, а частью и хлора ведетъ къ разрыву триметиленоваго кольца.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 19, 492.

Въ 1894 году [1]) мной полученъ былъ по способу Г. Г. Густавсона первый гомологъ триметилена,—метилтриметиленъ, и изучены его свойства: онъ оказался весьма легко размыкаемымъ; тогда же мною было и высказано предположеніе, «что по мѣрѣ возрастанія числа замѣщающихъ углеводородныхъ радикаловъ при одномъ углеродѣ способность къ разрыву подъ вліяніемъ такихъ, по крайней мѣрѣ, реагентовъ, какъ бромъ, іодоводородъ, будетъ возрастать». Это подтвердилось дальнѣйшими изслѣдованіями.

Впослѣдствіи Г. Г. Густавсонъ [2]) получилъ диметилтриметиленъ $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix}$, а Н. Д. Зелинскій [3]) триметилтриметилены.

По опытамъ Г. Г. Густавсона, диметилтриметиленъ чрезвычайно энергично реагируетъ съ бромомъ, образуя $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CBr—CHBr—CH_3$, а дымящая бромистоводородная кислота чрезвычайно быстро и съ повышеніемъ температуры размыкаетъ диметилтриметиленъ.

Столь же легко размыкаемыми оказались и триметилтриметилены по опытамъ Н. Д. Зелинскаго, который, заканчивая статью, такъ резюмируетъ характеръ этихъ углеводородовъ: «получается впечатлѣніе, что по мѣрѣ замѣщенія водорода въ триметиленѣ напряженіе въ его частицѣ увеличивается и въ этомъ отношеніи замѣщенныя производныя триметилена постепенно приближаются къ углеводородамъ съ двойной связью» [4]). Что по запасу энергіи триметиленъ даже превосходитъ пропиленъ, было уже ранѣе высказано Бертело [5]).

Но если уже продукты замѣщенія одного атома водорода въ триметиленѣ углеводороднымъ радикаломъ являются столь непрочными, а продукты замѣщенія двухъ атомовъ водорода при одномъ углеродѣ углеводородными радикалами вполнѣ приближаются по свойствамъ къ углеводородамъ съ двойной связью, то отъ продуктовъ замѣщенія двухъ атомовъ водорода при одномъ углеродѣ двумя единицами атомности одного атома углерода или двухъ атомовъ, связанныхъ между собою непосредственно, можно было ждать еще большей непрочности.

---

[1]) О дѣйствіи азотистой кислоты на три, тетра и пентаметилендіамины и о метилтриметиленѣ. Москва. *1895*.

[2]) Journ. pract. Chemie. N. F. 58, 458. Извѣстія Имп. Акад. Наукъ. Т. 13, *1900*, 457.

[3]) Ж. Р. Х. О. 33, *1901*, 655.

[4]) l. c.

[5]) Annales chim. phys. [7] 20, 27.

Первая попытка въ опытномъ изученіи этого вопроса принадлежитъ опять Г. Г. Густавсону [1]), который предпринялъ полученіе углеводорода $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$, исходя изъ бромюра $\begin{matrix} CH_2Br \\ CH_2Br \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2Br \\ CH_2Br \end{matrix}$. О свойствахъ ожидаемаго углеводорода вышеприведеннаго строенія Г. Г. Густавсонъ выразился, что отъ него слѣдовало ожидать «крайне развитой способности къ присоединеніямъ, а также, вслѣдствіе предполагаемой неустойчивости, къ перегруппировкамъ», что вполнѣ подтвердилось полученіемъ въ этомъ случаѣ вмѣсто ожидаемаго бициклическаго—углеводорода съ однимъ цикломъ и одной двойной связью.

Мнѣ казалось интереснымъ сдѣлать другую попытку въ томъ же родѣ; именно попробовать получить углеводородъ $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C = CH_2$ отнятіемъ частицы іодистаго водорода отъ $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > CH-CH_2J$, но и эта попытка не привела къ полученію ожидаемаго углеводорода, а вмѣсто него получился эритренъ $CH_2=CH-CH=CH_2$. Такимъ образомъ, судя по результатамъ описанныхъ далѣе опытовъ, группировка $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C = CH_2$ отличается чрезвычайной непрочностью, если не полной неспособностью къ существованію.

Для приготовленія іодюра $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > CH-CH_2OH$ надо было сперва получить соотвѣтствующій спиртъ, который недавно былъ полученъ въ лабораторіи Анри рядомъ такихъ превращеній:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CN \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > CHCN \rightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > CH-CH_2NH_2 \rightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > CH.CH_2OH.$$

Такъ какъ способъ полученія спирта очень мало отличается отъ того, какъ онъ описанъ у Далле [2]), то укажу лишь на немногія

[2]) Извѣстія Импер. Акад. Наукъ. 5, 237, *1896*.

[2]) Recueil des travaux chimiques 21, 123. Пользуюсь случаемъ исправить ошибку въ предыдущей статьѣ: «О продуктахъ дѣйствія азотистой кислоты на тетраметилениламинъ» Ж. Р. Х. О. *1903* г., стр. 26, въ которой ошибочно напечатано, что работа Далле выполнена въ лабораторіи Франшимона, вмѣсто лабораторіи Анри.

особенности, которыя оказались удобными для ускоренія работы. Такъ, для превращенія γ-хлорбутиронитрила въ нитрилъ триметиленкарбоновой кислоты оказалось удобнымъ приливать $ClCH_2$—CH_2—CH_2CN къ избытку измельченнаго КОН, находящагося въ колбѣ, соединенной съ длиннымъ холодильникомъ, и перемѣшивать содержимое колбы встряхиваніемъ. Черезъ нѣкоторое время безъ подогрѣванія начинается энергичная реакція, сопровождаемая разогрѣваніемъ, достаточнымъ для отгонки большей части нитрила; остальная часть нитрила отгонялась нагрѣваніемъ колбы въ банѣ со сплавомъ Вуда. Изъ перегона добывался нитрилъ высушиваніемъ и перегонками, а изъ остатка въ колбахъ, гдѣ происходила реакція, можно было выдѣлить обычными пріемами нѣкоторое количество триметиленкарбоновой кислоты. Превращеніе нитрила въ аминъ велось обычнымъ путемъ и природа полученнаго амина контролировалась температурой кипѣнія высушеннаго ѣдкимъ кали амина, которая оказалась 83°—85°, и содержаніемъ платины въ хлороплатинатѣ, при чемъ полученъ такой результатъ:

При прокаливаніи 0,1438 гр. хлороплатината получено 0,0506 гр. Pt.

Отсюда находимъ:	Вычислено для:
Pt 35,2%	$2\left(\begin{matrix}CH_2\\ \vert\\ CH_2\end{matrix}\!>CH—CH_2NH_2HCl\right)PtCl_4$
	Pt 35,33%

Превращеніе амина въ алкоголь дѣйствіемъ азотистокислыхъ солей производилось и въ этомъ случаѣ такъ, какъ описано при тетраметилениламинѣ. И здѣсь при употребленіи азотистосеребряной соли получались гораздо лучшіе выходы спирта, чѣмъ при употребленіи азотистонатріевой.

Интересно, что изъ амина $\begin{matrix}CH_2\\ \vert\\ CH_2\end{matrix}\!>CH . CH_2 . NH_2$ при разложеніи азотистокислой соли его образуется лишь ничтожное количество углеводорода, тогда какъ изъ тетраметилениламина углеводородъ и спиртъ образуются приблизительно въ равныхъ количествахъ. Спиртъ изъ продуктовъ реакціи выдѣлялся обычными пріемами и въ высушенномъ состояніи представлялъ густоватую жидкость, кипящую у меня при 122°—124° при 745 мм., у Далле при 125°—126° при 756 мм. Кромѣ того, получалось немного высшихъ порцій, кипѣвшихъ около 250° и обнаруживавшихъ ясно реакцію Либерманна.

По всей вѣроятности въ этихъ порціяхъ содержался нитрозаминъ

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l} CH_2 \\ \;| \\ CH_2 \end{array}\right\rangle CH \\ \left.\begin{array}{l} CH_2 \\ \;| \\ CH_2 \end{array}\right\rangle CH \end{array}\right\rangle N.NO.$$

Чистаго спирта я получалъ около 52% теоретическаго выхода, у Далле выходъ сырого спирта 45%. Судя по сдѣланному мной опыту полученія при окисленіи спирта хромовымъ ангидридомъ алдегида, характеръ спирта первичный, но не присутствуетъ-ли въ немъ нѣкоторое количество вторичнаго,—пока сказать опредѣленно нельзя.

Превращеніе спирта въ іодюръ.

Для превращенія въ іодюръ спиртъ подвергался дѣйствію іода и фосфора. 3 гр. краснаго фосфора обливались въ вюрцевской колбочкѣ 19 гр. спирта и понемногу вносилось 40 гр. іода. На другой день іодюръ отгонялся подъ уменьшеннымъ давленіемъ, при чемъ при давленіи 45 мм. переходилъ при температурѣ 63°—70°. Послѣ обычнаго промыванія, освобожденія отъ іода и высушиванія іодюръ перегонялся подъ обыкновеннымъ давленіемъ, при чемъ кипѣлъ при 134° при 753 мм. Въ чистомъ состояніи онъ представляетъ почти безцвѣтную жидкость съ запахомъ хрѣна; при храненіи онъ слегка окрашивается. Далле приготовлялъ тотъ же іодюръ, (темпер. кипѣнія 135°), нагрѣвая въ запаянной трубкѣ соотвѣтственный хлорюръ или бромюръ съ іодистымъ каліемъ въ растворѣ въ метильномъ спиртѣ и опредѣлилъ его первичный характеръ, переведя въ нитросоединеніе по Виктору Мейеру. Проба по В. Мейеру и у меня ясно обнаруживала первичное нитросоединеніе.

Отношеніе іодюра къ ѣдкому кали.

Измельченное, обезвоженное ѣдкое кали помѣщалось въ вюрцевскую колбочку, соединенную съ холодильникомъ, который въ свою очередь соединялся съ пріемникомъ, охлаждаемымъ смѣсью снѣга съ солью. Къ ѣдкому кали приливался понемногу черезъ воронку съ краномъ іодюръ, при чемъ наступала реакція, сопровождавшаяся разогрѣваніемъ. По окончаніи приливанія колба слегка подогрѣвалась. Въ охлажденномъ пріемникѣ собиралась подвижная жидкость съ рѣзкимъ запахомъ непредѣльнаго углеводорода. Углеводородъ

былъ растворенъ въ эфирѣ и къ нему прилитъ былъ при охлажденіи бромъ до сохраняющейся нѣкоторое время окраски. По отгонкѣ эфира остался остатокъ, который вскорѣ закристаллизовался въ массу пластинчатыхъ кристалловъ. Перекристаллизованный изъ горячаго спирта бромюръ плавится безъ поправки при 51°. Былъ опредѣленъ составъ и молекулярный вѣсъ бромюра. Результаты анализовъ таковы:

I. 0,2419 гр. бромюра дали при сожженіи съ окисью мѣди 0,0563 гр. H_2O и 0,2956 гр. CO_2.

II. 0,2130 гр. дали по Каріусу 0,3745 гр. AgBr, что отвѣч. 0,15936 гр. Br.

III. 0,1206 гр. » » » 0,2104 гр. AgBr, что отвѣч. 0,0853 гр. Br.

Отсюда находимъ:			Вычислено для	
I	II	III	$C_4H_6Br_2$	
C 22,52			C	22,43
H 2,52			H	2,8
Br	74,8	74,35	Br	74,76

При опредѣленіи молекулярнаго вѣса по способу Рауля въ приборѣ Бекмана полученъ такой результатъ:

Уксусной кислоты взято 12,08 гр. I вещества 0,2376 гр. пониж. 0,36°
II » 0,7954 гр. » 1,12°.

Отсюда находимъ:			Вычислено для
	I	II	$C_4H_6Br_2$
$M =$	213	222	214

Сопоставляя свойства полученнаго мной бромюра со свойствами бромюра того же состава, полученнаго Гринеромъ [1]), а затѣмъ Тиле присоединеніемъ одной частицы брома къ эритрену, весьма вѣроятно было предположить ихъ тождество. Мной полученный бромюръ плавился при 52°, былъ весьма летучъ, запахъ его вызывалъ слезы. Бромюръ Гринера плавится при 53°—54° и описывается имъ такъ: «ce composé est très volatil, il se sublime facilement; il a une odeur piquante, il irrite vivement les yeux».

Для окончательнаго рѣшенія вопроса о тождествѣ обоихъ бромюровъ къ раствору полученнаго мной бромюра въ хлороформѣ былъ прилитъ избытокъ брома. Вскорѣ стало замѣтно выдѣленіе кристалловъ, которые по испареніи избытка брома и хлороформа остались въ формѣ игольчатыхъ кристалловъ, сходныхъ по виду съ высокоплавящимся изомеромъ четырехбромистаго эритрена и плавящихся при той же температурѣ 115°—116°. Принимая во вниманіе

---

[1]) Griner, Comptes Rend. 116, 723; 117, 553, а также Thiele. Lieb. Ann. 308, 333. *1899*.

только что описанные факты, слѣдуетъ признать въ углеводородѣ, получаемомъ при дѣйствіи ѣдкаго кали, эритренъ и въ образованіи его видѣть случай перегруппировки.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Университета.

Изъ области циклическихъ соединеній.

Вл. Марковникова.

175. Окисленіе β-метилциклогексанона.

(Продолженіе).

Какъ сказано въ началѣ нашей статьи Валлахъ окислялъ этотъ кетонъ хамелеономъ съ прибавкой ѣдкаго кали. Онъ нашелъ, что одинъ хамелеонъ реагируетъ очень медленно, съ прибавленіемъ-же щелочи обезцвѣчиваніе идетъ скоро. Онъ очищалъ кислоту насыщеніемъ ея эфирнаго раствора сухимъ амміакомъ, при чемъ получался осадокъ соли. Дальнѣйшихъ указаній нѣтъ. О температурѣ плавленія кислоты онъ говоритъ, что ему не удалось получить выше 69°.

Желая отвѣтить на вопросъ, поставленный въ теоретической части этой статьи [1]), мы предприняли окисленіе этого кетона и такъ какъ опытъ показалъ, что съ азотной кислотой окисленіе протекаетъ весьма быстро и удобно, то мы и остановились на этомъ окислителѣ. Первые опыты дали намъ указаніе на присутствіе въ продуктахъ окисленія, кромѣ низшихъ двуосновныхъ кислотъ, значительнаго количества α-метиладипиновой кислоты и чтобы удержать за собой право на работу мы сдѣлали короткое предварительное сообщеніе [2]). Противъ нашего ожиданія результатъ отъ нашей публикаціи получился совершенно обратный. Появленіе нашей замѣтки вызвало то, что за это изслѣдованіе взялись немедленно въ двухъ лабораторіяхъ: Буво и Тетри [3]) въ Нанси и А. Сперанскій [4])

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 35, 226.

[2]) Ж. Р. Х. О. 32. 305 (1); Berl. Ber. 33. 1908 (*1900*).

[3]) Bul. soc. chim. 25—26 [3] 441 (*1901*).

[4]) Ж. Р. Х. О. 34. 10 (*1902*).

въ лабораторіи Валлаха. При этомъ Буво и Тетри высказали, что ихъ побудило испытать нашъ способъ желаніе воспользоваться легкимъ полученіемъ α кислоты для изслѣдованія ея производныхъ, т. е. то, что я предполагалъ сдѣлать, какъ о томъ опредѣленно заявлено въ моемъ сообщеніи. Всѣ три химика пришли къ заключенію что при окисленіи β-метилциклогексанона не получается «даже слѣдовъ» α-метиладипиновой кислоты. Окисленіе производилось азотной кислотой, но заключеніе повидимому сдѣлано общее для всѣхъ окислителей, такъ какъ никто изъ нихъ не счелъ полезнымъ попытаться получить инымъ путемъ кислоту, столь ихъ интересовавшую.

Между тѣмъ продолжая не спѣша нашу работу мы скоро сами убѣдились въ присутствіи въ сырой кислотѣ β-метиладипиновой кислоты, получивъ ея этильный эфиръ.

Окисленіе велось слѣдующимъ образомъ. 10—13 ч. азотной кислоты, $d = 1{,}4$ нагрѣвались на водяной банѣ до 60°—70° и къ ней небольшими частями приливалась 1 ч. кетона. Реакція начинается безъ помѣшиванія и внѣшнее нагрѣваніе уже не требуется. По окончаніи довольно бурной реакціи колба осторожно взбалтывается до полнаго растворенія кетона.

По мѣрѣ того, какъ азотная кислота становится слабѣе, необходимо опять подогрѣваніе. Когда весь кетонъ прибавленъ смѣсь нагрѣвается на водяной банѣ до прекращенія выдѣленія бурыхъ паровъ. Затѣмъ жидкость выпаривается на водяной банѣ до совершеннаго удаленія азотной кислоты, для чего требуется подливать подъ конецъ нѣсколько разъ воды. Послѣ выпариванія кислота застываетъ, смотря по количеству взятой кислоты, или въ мягкую или въ совершенно твердую кристаллическую массу. Для удаленія щавелевой кислоты сырой продуктъ растворялся приблизительно въ 4 — 5 об. бензола и фильтровался. Послѣ тщательнаго испаренія бензола на водяной банѣ, продуктъ плавился различно, при окисленіи 10 ч. азотной кислоты главнымъ образомъ при 50°—51°. Эта температура плавленія въ нашемъ предварительномъ сообщеніи относилась къ сырой кислотѣ, а не къ перегнанной при 200°—210° при 10 мм., какъ нашли Буво и Тетри. Перегнанный при этой температурѣ продуктъ у насъ плавился при 55° — 62°. При большемъ количествѣ азотной кислоты т. пл. повышается.

Такимъ образомъ можно заразъ окислить въ двухъ порціяхъ 100 гр. кетона въ теченіе не болѣе 5 часовъ. Выходъ сырого продукта при употребленіи 10 ч. азотной кислоты составлялъ 90%

противъ теоріи, разсчитывая все на метиладипиновую кислоту. Продуктъ легко растворялся въ бензолѣ и послѣ прибавленія петролейнаго эфира осаждался въ видѣ масла, скоро затвердѣвающаго. 20 гр. такой не вполнѣ очищенной кислоты превращены въ серебряную соль, которая при сожженіи дала С — 22,47% и Н — 2,74%. Для метиладипиноваго серебра требуется С—24,56% Н—2,92%.

Убѣдившись, что мы имѣемъ почти чистыя метиладипиновыя кислоты, мы перевели всю серебряную соль въ этильный эфиръ, надѣясь достигнуть раздѣленія эфировъ изомерныхъ α и β кислотъ фракціонированной перегонкой. При 40 мм. эфиръ кипѣлъ главнымъ образомъ при 160°; при обыкновенномъ давленіи эта фракція кипѣла главнымъ образомъ при 253°, но съ замѣтнымъ разложеніемъ. Эфиръ β кислоты кипитъ 257°. Анализъ фракціи 160° далъ слѣдующее:

0,2800 гр.: CO_2—0,6233, H_2O—0,2315, что отвѣчаетъ С—60,71% Н — 9,16%; требуется

С—61,11%, Н—9,26%.
Уд. в. $d_0^0 = 1{,}0070$, $d_0^{20} = 0{,}9964$.

Познакомившись съ работой Буво и Тетри можно было думать, что анилиды изомерныхъ кислотъ дадутъ возможность легко раздѣлять изомерныя кислоты, а потому мы обратились къ этому способу. Сдѣлали мы это еще потому, чтобы доказать присутствіе α-кислоты тѣмъ же способомъ, которымъ по мнѣнію Буво и Тетри считалось доказаннымъ ея отсутствіе. Для этой цѣли продуктъ окисленія сначала очищался перегонкой. Послѣ двухъ перегонокъ при 30 мм. получены фракціи: 1) до 150°; 1) 150°—200°;) 3) 200°—225°; 4) 225°—230° и 5) 230°—239°. Въ началѣ первой перегонки замѣчается нѣкоторое разложеніе, вѣроятно отъ присутствія нитросоединеній; остатокъ получается черный. Около двухъ третей перешло при 225°—234°. Эта часть взята для изслѣдованія.

Предварительный опытъ съ 10 гр. смѣси кислотъ легко далъ намъ дианилидъ β-кислоты, плавившійся 198° — 200°, и дианилидъ съ т. пл. 172°—173°, отвѣчающій α-кислотѣ, но тотъ и другой въ незначительныхъ количествахъ, остальное представляло смѣсь обоихъ веществъ. Разсчитывая достигнуть раздѣленія кислотъ съ большимъ количествомъ вещества мы превратили въ анилиды 115 гр. продукта. Скоро однако пришлось объ этомъ сильно сожалѣть, такъ какъ различіе въ растворимости изомерныхъ анилидовъ, на которой основанъ методъ, не такъ значительно, какъ думаютъ Буво и Тетри. Они говорятъ, что дианилидъ α-кислоты «est presque inso-

luble dans les divers dissolvants, même dans l'alcool qui, à l'ébullition, dissout notablement son isomère β». Это оказалось совершенно невѣрнымъ. Напротивъ того, анилидъ α-кислоты растворяется въ спиртѣ легче изомера β, въ отношеніи 60 : 79 при обыкновенной температурѣ и повидимому отношеніе растворимости возрастаетъ еще болѣе при нагрѣваніи. Въ слабомъ спиртѣ при нагрѣваніи онъ растворяется тоже гораздо легче, какъ это будетъ видно изъ фракціонированныхъ кристаллизацій смѣси анилидовъ, при чемъ отгонялась изъ маточныхъ растворовъ половина спирта и въ остаткѣ получался спиртъ, надо полагать, слабѣе.

Для приготовленія анилидовъ брался анилинъ свѣже выфракціонированный и съ хорошей точкой кипѣнія. Анилинъ побурѣвшій даетъ сильно загрязненный продуктъ. Послѣ слабаго кипяченія въ теченіе 5 часовъ 10 ч. кислоты съ 15 ч. анилина, лучше въ отсутствіи соприкосновенія съ воздухомъ, смѣсь по охлажденіи затвердѣваетъ. Ее растираютъ съ избыткомъ слабой соляной кислоты, промываютъ, удаляютъ моноанилидъ растворомъ соды и подвергаютъ систематической кристаллизаціи. Получено 212 гр. сухого продукта, вмѣсто 221 гр. теоретическаго.

Смѣсь дианилида растворялась въ горячемъ спиртѣ (95°). Бурый растворъ не обезцвѣчивается углемъ и даетъ при охлажденіи кристаллы окрашенные. Они промывались холоднымъ спиртомъ, который вмѣстѣ съ маточнымъ растворомъ отгоняется до половины объема. Съ выдѣлившимися изъ остатка кристаллами повторяютъ ту же операцію. Такимъ образомъ получено 5 фракцій кристалловъ. Послѣ отгонки спирта изъ послѣдняго маточнаго раствора осталось около 40 гр. смолистой грязной массы, проникнутой кристаллами.

Первая фракція кристалловъ снова растворялась въ спиртѣ и маточный растворъ служилъ для растворенія второй фракціи кристалловъ и т. д. до перекристаллизовки всѣхъ пяти фракцій. Послѣ пяти такихъ перекристаллизовокъ получились слѣдующія фракціи совершенно безцвѣтныхъ кристалловъ.

1	точка	плавленія	197°—198°	19.7 гр.
2	»	»	195,5°—196°	4,8 »
3	»	»	195°—196°	23 »
4	»	»	194°—195°	5 »
5	»	»	187°—192°	4 »
6	»	»	186°—191°	4.7 »
7	»	»	184°—188°	48 »
8	»	»	162°—174°	4 »
9	»	»	155°—170°	23 »

Изъ фракціи съ т. пл. 162°—174°, послѣ нѣсколькихъ кристаллизацій изъ горячаго спирта, получены кристаллы, плавившіеся 174° — 175°, совершенно одинаковые съ кристаллами дианилида, полученнаго изъ синтетической α-метиладипиновой кислоты.

Анализы дали: C—73,67% H—7,11% N—9,07%
Требуется: C—73,49% H—7,14%, N—9,05%
0,1611 гр. дали CO_2—0,4351 H_2O—0,1024.
0,1621 » » N—13 к. с. *H*—748,6; темп. 19°.

Чтобы узнать, изъ чего состоятъ промежуточныя фракціи, главную изъ нихъ съ т. пл. 184°—188°, снова подвергли дробной кристаллизаціи. При этомъ вначалѣ выдѣлившіеся кристаллы плавились при 189°—191,5°, т. е. они состояли главнымъ образомъ изъ анилида β-кислоты, который плавится около 197° — 198°. Упаренный на 2/3 маточный растворъ далъ вещество съ т. пл. 179°—189°. Маточный растворъ отъ этихъ кристалловъ далъ неоднородные кристаллы, плавившіеся при 172° — 184°. Разсматривая въ лупу можно замѣтить, что отдѣльныя иголки покрыты болѣе мелкими, не ясно образованными кристалликами. Кристаллы, получившіеся изъ новаго, третьяго маточнаго раствора были подобны предыдущимъ. Отдѣляя пинцетомъ мелкіе кристаллы отъ центральныхъ можно пополучить вещество съ т. пл. 166°—168°, которое при перекристаллизовкѣ изъ холоднаго спирта даетъ кристаллы, плавящіеся при 173° — 174° и вполнѣ сходные по всѣмъ свойствамъ съ дианилидомъ α-кислоты. Центральные кристаллы плавились 190°—192° и представляли очевидно смѣсь дианилидовъ α- и β-кислотъ. Изъ 9-ой фракціи тоже выдѣленъ былъ дианилидъ α-кислоты. Но въ смѣси анилидовъ кромѣ двухъ изомеровъ находится еще примѣсь дианилида какой-то кислоты съ меньшимъ содержаніемъ углерода и водорода, что естественно еще болѣе затрудняетъ полученіе чистыхъ продуктовъ. На это указываетъ анализъ вышеупомянутыхъ кристалловъ съ т. пл. 179° — 189°. Они содержали только 70,45% C и 6,89% H.

Первая фракція дианилида, т. пл. 197° — 198°, въ двухъ порціяхъ по 10 гр. разложена алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго кали (13 гр. KHO на 20 алкоголя) при нагрѣваніи до 160° въ теченіе 6 часовъ. Анилинъ отогнанъ съ водянымъ паромъ. Изъ воднаго раствора, упареннаго до небольшого объема, съ избыткомъ противъ взятаго кали сѣрной кислоты, эфиръ извлекъ 8,6 гр. органической кислоты, вмѣсто 10,2 гр. по теоріи. Получено меньше потому, что одна трубка нагрѣвалась только съ 5 гр. кали въ теченіе 6 ча-

совъ, омыленіе было неполное и кислоты получено только 4 гр. вмѣсто 5 гр. Это была почти чистая β-кислота, плавившаяся при 84°—87°. При 30 мм. она почти сполна (8,5 гр.) перегналась при 229°—230°, отчасти какъ всегда разложившись. Перегонъ плавился 78°—85°. Послѣ трехъ кристаллизацій изъ смѣси бензола съ петролейнымъ эфиромъ кислота плавилась 90°—90,5°.

Изъ предыдущаго видно, что наша смѣсь дианилидовъ, состоявшая главнымъ образомъ изъ производныхъ α- и β-метиладипиновыхъ кислотъ, выдѣляла при кристаллизаціи изъ горячаго спирта сначала дианилидъ β-кислоты, а производное α-кислоты получается въ болѣе чистомъ видѣ лишь въ послѣднихъ фракціяхъ. Такъ какъ по наблюденіямъ Буво и Тетри β-соединеніе легче растворимо чѣмъ α, то кристаллизація должна была идти въ обратномъ порядкѣ. Дѣло объяснилось ошибочностью указаній французскихъ химиковъ. Какъ это видно изъ слѣдующаго, β-соединеніе труднѣе растворимо, чѣмъ α. Чистые дианилиды α и β при одинаковыхъ условіяхъ обливались алкоголемъ 99°, недостаточнымъ для полнаго ихъ растворенія и нагрѣвались не выше 50°; колбочки закупоренныя оставлены до слѣдующаго дня, при чемъ выпали кристаллы анилидовъ. Чтобы избѣжать пересыщенныхъ растворовъ, колбочки нѣсколько разъ взбалтывались, растворъ быстро фильтровался, точно взвѣшивался и испарялся на водяной банѣ, доводя ее до кипѣнія. Оказалось, что 1 часть α-дианилида растворяется при комнатной температурѣ (20°) въ 60,07 частяхъ абсолютнаго спирта, между тѣмъ какъ β-дианилидъ требуетъ для своего растворенія 79,11 частей алкоголя.

Опредѣлить этимъ путемъ относительныя количества α- и β-метиладипиновыхъ кислотъ, образующихся при окисленіи азотной кислотой β-метилгексанона, не удалось. Но судя по количеству фракцій кристалловъ съ различными точками плавленія, а также принимая во вниманіе, что не малое количество α-дианилида осталось въ грязныхъ остаткахъ первыхъ кристаллизацій, позволительно думать, что α-кислота образуется, если не въ равномъ, то лишь въ немного меньшемъ количествѣ съ β-кислотой.

Отвѣтить на вопросъ, почему Буво и Тетри не нашли «даже слѣдовъ» α-кислоты возможно только гадательно, такъ какъ они не даютъ подробнаго описанія хода своего изслѣдованія. Возможно, что руководясь невѣрнымъ представленіемъ болѣе трудной растворимости α-дианилида, они искали его въ первой фракціи кристалловъ, которая, какъ видно изъ предыдущаго, состоитъ изъ чистаго β-соединенія.

Методъ раздѣленія двухъ изомерныхъ кислотъ требуетъ дальнѣйшей разработки. Пока остаются неизвѣстными даже соли α кислоты. Можетъ быть для этого можетъ служить въ извѣстной мѣрѣ тщательная фракціонировка ихъ эфировъ.

Во всякомъ случаѣ образованіе обѣихъ кислотъ изъ доступнаго метилгексанона съ помощью азотной кислоты даетъ возможность получать легко матеріалъ въ обильномъ количествѣ. Для удаленія нитрокислотъ сырой продуктъ окисленія слѣдуетъ предварительно возстановить оловомъ и соляной кислотой.

А. Сперанскій полагалъ, что «если β-метилгексанонъ расщепляется такимъ образомъ, что получаются α и β кислоты, то можно было ждать, что и пулегонъ при окисленіи можетъ дать обѣ кислоты». Изъ теоретической части нашей статьи не трудно усмотрѣть, что такое соображеніе не правильно. Въ пулегонѣ содержится группа $>C=C(CH_3)_2$ съ двойной связью, на которую должно направляться окисленіе, результатомъ котораго должна быть только β-кислота. А. Сперанскій утверждаетъ что получалъ сырой кислоты гораздо больше чѣмъ я, а именно отъ 80% до 95%. Разница въ результатахъ мнѣ кажется объясняется тѣмъ, что А. Сперанскій опредѣлялъ вѣсъ сырого продукта только послѣ отгонки эфира (вѣроятно на водяной банѣ?) изъ эфирной вытяжки воднаго раствора кислотъ. При этомъ въ кристаллической массѣ остается часть эфира, вся вода, извлеченная эфиромъ, и всѣ увлеченныя имъ летучія кислоты, какъ это наблюдалось каждый разъ при нашихъ приготовленіяхъ кислоты и какъ это всегда бываетъ въ подобныхъ случаяхъ. Я взвѣшивалъ продуктъ послѣ продолжительнаго выпариванія на водяной банѣ.

На основаніи своихъ изслѣдованій А. Сперанскій дѣлаетъ такое заключеніе: «съ увѣренностью можно сказать, что при тѣхъ способахъ окисленія, которые были примѣнены мною, не получается α-метиладипиновой кислоты, а только одна β».

Что имъ не найдена α-кислота въ продуктахъ окисленія пулегона, то это такъ и должно было ожидать. Что же касается продуктовъ окисленія β-метилгексанона, то мы не сочли необходимымъ провѣрять полученные нами результаты еще разъ по методу, избранному А. Сперанскимъ, считая образованіе въ этомъ случаѣ α-кислоты достаточно доказаннымъ. Такая провѣрка была бы даже затруднительна вслѣдствіе недостаточной полноты и неясности въ описаніи его работы.

Пировинная кислота. При перегонкѣ сырой кислоты при 30 мм. получена, какъ сказано выше, фракція до 150°. Черезъ пол-

года сиропообразный вначалѣ продуктъ закристаллизовался на половину, а на воздухѣ и остальная часть почти сполна. Послѣ отсасыванія съ насосомъ и на глиняной пластинкѣ и двухъ кристаллизацій изъ воды получилась кислота пировинная. Кристаллы плавились большею частью 112°—114°. Серебряная соль при анализѣ показала, что это была кислота пировинная: 0,4838 гр. дали Ag—0,3000=62,01%, требуется 62,40%.

Въ противоположность кислотѣ, полученной при окисленіи ментона, эта кислота оказалась не вращающей.

Кромѣ пировинной кислоты въ этомъ же самомъ перегонѣ содержалась еще почти въ такомъ же количествѣ другая кислота. Она плавится ниже пировинной и, будучи чрезвычайно легко растворима въ водѣ, остается въ маточномъ растворѣ.

Что въ настоящемъ случаѣ получилась пировинная кислота, а не ея ангидридъ, это объясняется тѣмъ, что въ погонѣ, гдѣ она образовалась, содержалась вся вода, перешедшая при перегонкѣ смѣси кислотъ. Но почему получилась кислота не вращающая, между тѣмъ какъ изъ продуктовъ окисленія ментона получился вращающій ангидридъ, дающій вращающую кислоту? Отвѣтъ на это даютъ слѣдующіе опыты.

Ангидридъ съ т. пл. 67°—67,5° т. е. вращающій, полученный при перегонкѣ при 8 мм. сырой кислоты изъ ментона, былъ перегнанъ при 760 мм. при 242°—245°. Отъ прибавленія кристаллика ангидрида перегонъ быстро застылъ; т. пл. его была 42°—55°. Это показывало что вращающій ангидридъ при перегонкѣ измѣнился, но не вполнѣ и дѣйствительно, послѣ слабаго кипяченія въ продолженіе 5 минутъ, онъ застывалъ уже очень медленно, около 30°, подобно ангидриду невращающему и по раствореніи въ водѣ далъ невращающую кислоту.

Такимъ образомъ съ большой вѣроятностью можно заключить, что при окисленіи β-метилгексанона получилась пировинная кислота вращающая, но вслѣдствіе перегонки продукта при болѣе высокомъ давленіи, вращающій ангидридъ превратился въ невращающій.

Для характеристики обыкновенной невращающей пировинной кислоты прибавимъ еще нѣсколько наблюденій, сдѣланныхъ послѣ отправленія для напечатанія первой половины изслѣдованія.

По наблюденіямъ А. Лебедева [1]) синтетическая пировинная кислота начинаетъ терять воду, будучи нагрѣта до 200°. Болѣе тщательныя наблюденія показали намъ, что при осторожномъ нагрѣ-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 7. 315. (*1875*). Lieb. Ann. 182, 329.

ваніи въ масляной банѣ съ погруженнымъ въ кислоту короткимъ термометромъ, она начинаетъ выдѣлять воду уже при 190° и начавшееся превращеніе въ ангидридъ продолжается, хотя медленно, даже при пониженіи температуры до 175°.

Такъ какъ при 8 мм. давленія мы получали при перегонкѣ продуктовъ окисленія ментона ангидридъ во фракціи, кипѣвшей 130°—150°, не содержащій примѣси пировинной кислоты, то очевидно что при низкомъ давленіи переходъ въ ангидридъ совершается при температурѣ еще ниже 190°.

Дѣйствительно, изслѣдуя первую фракцію до 120°, полученную при перегонкѣ сырыхъ кислотъ въ количествѣ 10 гр., мы нашли въ ней главнымъ образомъ воду и уксусную кислоту съ примѣсью очень малаго количества кислоты съ запахомъ масляной. Кристаллическій остатокъ состоялъ изъ небольшого количества очень легко растворимой кислоты, не содержавшей пировинной кислоты.

Условія образованія ангидрида, здѣсь указанныя, интересны еще въ другомъ отношеніи. Онѣ несомнѣнно доказываютъ, что реакція эта зависитъ не только отъ температуры, какъ можно было ожидать, но въ тоже время въ извѣстныхъ предѣлахъ и отъ давленія.

Изслѣдованіе дианилидовъ произведено при дѣятельномъ содѣйствіи моего ассистента В. Ал. Смирнова, за что приношу ему глубокую благодарность.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Университета.

Изъ области циклическихъ соединеній.

176. Гептанафтиленъ, его хлоргидринъ, окись и охлоренный кетонъ. Строеніе гептанафтиленовъ.

Вл. Марковникова. При участіи ст. Георгія Стадникова.

Убѣдившись, что за исключеніемъ α-β гептанафтилена строенія

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH = C - CH_3 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 - CH_2 - CH_2 \end{array}$$

, полученнаго Вл. Марковниковымъ и Вл. Чердынцевымъ изъ третичнаго α-амидогептанафтена

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad /NH_2 \\ CH_2—CH_2—C \\ | \qquad\qquad\quad | \;\; \backslash CH_3 \\ CH_2—CH_2—CH_2 \end{array}$$

, всѣ остальные извѣстные нынѣ гептанафтилены

представляютъ смѣсь двухъ, а нѣкоторые можетъ быть и трехъ изомеровъ, мы исходили при настоящихъ изслѣдованіяхъ изъ нафтилена, полученнаго изъ ксантогеноваго эфира β-метилциклогексанола [1]). Постоянство т. кипѣнія и угла вращенія, съ какимъ получался этотъ углеводородъ при нѣсколько разъ повторявшихся его приготовленіяхъ, служило значительнымъ ручательствомъ за его однородность, такъ какъ другіе углеводороды, получающіеся изъ іодидовъ и бромидовъ β-алкоголя или изъ самаго алкоголя при его дегидратаціи, при каждомъ новомъ приготовленіи получаются со свойствами различными. Болѣе гарантіи въ однородности представляетъ гептанафтиленъ Макенна [2]), полученный изъ его кристаллическаго нитрозилхлорида, но его мы не имѣли.

Однимъ изъ насъ уже было сообщено кратко о полученіи названныхъ соединеній [3]). Настоящая статья содержитъ подробности работъ, а также и описаніе ксантогеноваго эфира, изъ котораго былъ полученъ нашъ углеводородъ.

Первоначально эфиръ этотъ и изъ него углеводородъ были приготовлены въ бактеріологической лабораторіи ст. Печковскимъ подъ непосредственнымъ наблюденіемъ Л. А. Чугаева. Реакція эта и полученіе чистыхъ продуктовъ впослѣдствіи разработывались и измѣнялись лишь въ частностяхъ на основаніи болѣе близкаго ознакомленія со свойствами ксантогеноваго эфира.

Въ двухлитровую колбу вносили 450 гр. сухого ксилола, 30 гр. β-метилциклогексанола и 9 гр. металлическаго натрія; смѣсь эту нагрѣвали на песчаной банѣ въ теченіе 10 — 12 часовъ; когда колба остывала, оставшійся натрій вынимали и взвѣшивали. При всѣхъ нашихъ опытахъ оказывалось, что при образованіи алкоголята въ реакцію вступало отъ 5,6 гр. до 5,7 натрія, что составляетъ 93% теоріи. Послѣ удаленія натрія въ колбу вносили небольшими порціями 60 гр. чистаго сѣрнистаго углерода, взбалтывая и охлаждая водой; затѣмъ, прибавивъ 40 гр. іодистаго метила, смѣсь кипятили съ обратнымъ холодильникомъ на соляной банѣ до тѣхъ

---

1) Ж. Р. Х. О. 34, 720. Въ первой статьѣ $\gamma = \delta$ гептанафтиленъ по ошибкѣ обозначенъ не вращающимъ.

2) Compt. R. 94, 677.

3) Ж. Р. Х. О. 34. 120 и 139. Хлоргидринъ, описанный въ этой замѣткѣ, полученъ изъ нафтилена, приготовленнаго другимъ способомъ; онъ однако состоялъ преимущественно изъ того же нафтилена, который употреблялся въ настоящемъ случаѣ. Т. кип. углеводорода была 103°, $[\alpha]_D = + 73°23'$. Полученные изъ него хлоргидринъ, окись и гликолы имѣли тѣ же свойства, какъ описываемые здѣсь.

поръ, пока желтый осадокъ ксантогената не переходилъ въ бѣлый іодистый натрій, и разбавленный водой, не давалъ щелочной реакціи. Это требуетъ очень продолжительнаго нагрѣванія; обыкновенно довольствовались 20-часовымъ нагрѣваніемъ, а иногда даже меньше. Потомъ прибавлялась вода для растворенія соли, и высушенный прокаленной глауберовой солью ксилоловый растворъ отгонялся при 40 мм. Опытъ показалъ, что при отгонкѣ ксилола водянымъ паромъ, какъ это дѣлалось раньше, часть ксантогеноваго эфира разлагается. Обыкновенно соединялись двѣ, три порціи вмѣстѣ, и колба, при постоянномъ притокѣ въ нее ксилоловаго раствора, помѣщалась въ водяную баню 80°. Почти весь ксилолъ отгонялся при 60° съ дефлегматоромъ Клайзена. Остатокъ фракціонировался при 18 мм. Изъ сырого ксантогеноваго эфира получалось около 80% продукта съ т. к. 149°—151°.

Анализъ показалъ, что это былъ почти чистый ксантогеновый эфиръ.

1) 0,2014 гр. эфира дали CO_2—1,3841; H_2O—0,1478.

2) 0,1521 гр. дали 0,3514 гр. $BaSO_4$. Это отвѣчаетъ C—52,01%; H—8,22%; S—31,72%. Требуется C—52,87%, H—7,91%, S—31,38%.

Ксантогеновый эфиръ $CS_2{<}^{CH_3}_{OC_7H_{13}}$ есть густая, слегка желтоватая, непріятнаго запаха жидкость тяжелѣе воды. Онъ кипитъ 149°—151° при 18 мм. отчасти разлагаясь; иногда это разложеніе отъ не извѣстныхъ причинъ бываетъ весьма значительно. Поэтому только разъ удалось получить довольно удовлетворительныя цифры анализа продукта, два раза перегнаннаго. Для него получены слѣдующія физическія постоянныя:

Удѣльный вѣсъ $d_{20}^{20} = 1,0825$ (пикном.) и $d_{15}^{15} = 1,084$ (вѣсы Вестфаля). Вращенія для 10 ст. $\alpha = -31°30'$; $[\alpha]_D = -29°5'$.

Вслѣдствіе легкой разлагаемости эфира, онъ обыкновенно не перегонялся для полученія изъ него гептанафтилена. Обыкновенно отгонка при 40 мм. ксилола велась на водяной банѣ, нагрѣтой не свыше 80°, до тѣхъ поръ, пока переставалъ переходить ксилолъ. Остатокъ переливался въ колбу меньшаго размѣра, и перегонка продолжалась при температурѣ бани въ 100°, пока перегонялся ксилолъ. Затѣмъ наступаетъ моментъ, когда температура быстро падаетъ, и перегонка прекращается. Это служитъ признакомъ начала разложенія ксантогеноваго эфира, при чемъ изъ насоса появляется вонючій запахъ меркаптана. Остатокъ переработывали на углеводородъ.

Разложенiе эфира на сѣроокись углерода, метильный меркаптанъ и углеводородъ начинается, когда въ жидкости температура достигаетъ 100°, но слабо. Нагрѣванiе должно вестись осторожно, иначе съ парами увлекается эфиръ и перегонъ получаетъ желтую окраску. Круглодонная колба, снабженная большимъ дефлегматоромъ, соединялась чрезъ него съ длиннымъ холодильникомъ. Изъ плотно соединеннаго съ холодильникомъ и хорошо охлажденнаго прiемника вонючiе газы и пары отводились прямо въ тягу. Подогрѣванiе колбы должно вестись такъ, чтобы термометръ въ дефлегматорѣ показывалъ не болѣе 82°. Подъ конецъ нагрѣванiе значительно усиливается до появленiя тяжелыхъ бѣлыхъ паровъ. Остается небольшое количество густой бурой жидкости.

Изъ перегона медленно съ большимъ дефлегматоромъ отгоняли меркаптанъ до 35°, остатокъ взбалтывали съ растворомъ сулемы до исчезновенiя запаха меркаптана и затѣмъ перегоняли съ водянымъ паромъ. Полученный углеводородъ послѣ сушки хлористымъ кальцiемъ кипятили съ металлическимъ натрiемъ до уничтоженiя непрiятнаго запаха и фракцiонировали прямо надъ натрiемъ. Выходъ чистаго углеводорода при удачно веденной реакцiи составляетъ 70% сырого ксантогеноваго эфира.

Гептанафтиленъ или метилциклогексенъ C_7H_{12}, полученный этимъ путемъ, кипитъ при 101,9°, съ нормальнымъ термометромъ ($H=753$).

При опредѣленiи уд. в. пикнометромъ получены слѣдующiя цифры:

Вѣсъ воды при 0° = 0,6706 гр.
20° = 0,6691 »
15° = 0,6700 »
Вѣсъ углеводор. при 0° = 0,5504 »
20° = 0,5355 »
15° = 0,5392 »

Отсюда $d_0^0 = 0{,}8207$, $d_{20}^{20} = 0{,}8003$, $d_{15}^{15} = 0{,}8047$ и $d_0^{20} = 0{,}7986$.

Уд. вѣсъ на вѣсахъ Вестфаля $d_{15}^{15} = 0{,}804$.

Вращенiе для 10 ст. $\alpha = +88°2'$; $[\alpha]_{D\,20}^{\;\;20} = +110°$.

Въ предварительной замѣткѣ $[\alpha]_D = +108°54'$ относилось къ несовсѣмъ чистому веществу.

Свойства этого нафтилена сходны съ другими его гомологами и изомерами; легко поглощающая кислородъ жидкость по запаху напоминаетъ углеводороды ацетиленоваго ряда.

Этому нафтилену мы придаемъ строенiе $\gamma=\delta$

```
        CH
  H2C ／ ＼ CH
     |     |
     |     |
  H2C ＼ ／ CH2
        CH—CH3
```

на томъ основанiи, что при окисленiи онъ даетъ β-метиладипиновую кислоту, какъ объ этомъ будетъ сказано ниже.

Этотъ гептанафтиленъ былъ обработанъ 2-хъ процентнымъ растворомъ хлорноватистой кислоты для полученiя хлоргидрина.

Хлорноватистая кислота приготовлялась слѣдующимъ образомъ: 160 гр. отфильтрованной съ насосомъ влажной окиси ртути внесли въ колбу съ 1500 куб. сант. воды и въ нее при частомъ взбалтыванiи и охлажденiи ледяной водой пропускали довольно быстрый токъ хлора; отъ времени до времени колбу взвѣшивали, чтобы опредѣлить количество поглощеннаго хлора; дѣлалось это по слѣдующимъ соображенiямъ: при пропусканiи хлора часть его реагируетъ съ окисью ртути, а часть растворяется въ водѣ; чѣмъ быстрѣе токъ хлора, тѣмъ больше его растворяется въ водѣ; если же пропускать хлоръ до полнаго растворенiя ртути, какъ рекомендуетъ Эльтековъ, то къ концу этой операцiи получится значительный избытокъ хлора, который является крайне нежелательнымъ, и который приходится такъ или иначе удалять. Поэтому, когда получится привѣсъ въ 60 гр., каковое количество хлора разсчитано на 120 гр. гипотетическаго гидрата окиси ртути, пропусканiе хлора прекратили и колбу оставили на холоду до другого дня. На слѣдующiй день оказалось, что оставшаяся въ колбѣ окись ртути почти вся растворилась. Растворъ перенесли въ реторту, изъ которой отгоняли кислоту прямо въ охлажденный прiемникъ на окись ртути, пока не отогналось около 800 куб. сант. Титрованiе хлорноватистой кислоты производилось по способу Е. и Б. Клименко [1]) съ незначительными измѣненiями, что было вызвано неудачными результатами первыхъ опытовъ титрованiя одного и того же раствора.

Установленный титрованiемъ 2,5-процентный растворъ хлорноватистой кислоты употреблялся для присоединенiя къ гептанафтилену. Въ склянку съ притертой пробкой было помѣщено 37,5 гр. нафтилена съ т. к. 101,9°. При постоянномъ взбалтыванiи и охлажденiи ледяной водой въ нее понемногу приливалось 800 куб. сант. 2,5% раствора хлорноватистой кислоты, такъ что для прибавленiя всего количества потребовалось 3 часа. По мѣрѣ прибавленiя хлорноватистой кислоты, образовавшiйся хлоргидринъ выпадалъ на дно склянки въ видѣ тяжелыхъ маслянистыхъ капель. Когда вся хлорноватистая кислота была прибавлена, слой углеводорода исчезъ. Такъ какъ въ концѣ реакцiи запаха хлорноватистой кислоты не было

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 27, 249.

слышно, то было прибавлено всего лишь нѣсколько капель слабаго раствора двусѣрнистой щелочи. Хлоргидринъ высоленъ поваренной солью и извлеченъ легкимъ петролейнымъ эфиромъ (т. к. 23°—40°). Эфирная вытяжка имѣла нейтральную реакцію. Послѣ сушенія сплавленнымъ поташемъ (12 часовъ) эфиръ былъ отогнанъ на водяной банѣ, а оставшійся хлоргидринъ съ нейтральной реакціей былъ подвергнутъ перегонкѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ съ дефлегматоромъ.

Сырого продукта получено 56 гр. (теорія 56,3 гр.). Первая фракціонировка при 40 мм. дала слѣдующее: 1) до 113,5° (2 гр.), 2) 113,5° — 119° (30 гр.), 3) 119° — 123,5° (10 гр.) и 4) 123,5° — 137° (3 гр.) и остатокъ 3 гр. Всѣ фракціи давали нейтральную реакцію.

При второй фракціонировкѣ при 40 мм. 2-я и 3-я фракціи первой перегонки были соединены вмѣстѣ и перегнаны, что дало 1′) 100°—115° (3 гр.), 2′) 115°—117° (19 гр.), 3′) 117°—119° (17 гр.) + остатокъ 1 гр.

При третьей перегонкѣ съ большимъ дефлегматоромъ изъ 2′ и 3′ фракцій получена фракція 116,5° — 117° при 40 мм., составлявшая главный продуктъ.

Анализъ фракціи 115° — 117° указывалъ на примѣсь незначительнаго количества дихлорида.

0,2079 гр. дали AgCl 0,2009; Cl – 23,89%, теорія 23,86%.

Физическія свойства хлоргидрина.

Темп. к. 116,5° при 40 мм.

Уд. в.	Вѣсъ воды при 0° = 0,6706
$d_0^0 = 1{,}1224$	при 20° = 0,6691
$d_{20}^{20} = 1{,}1026$	Вѣсъ хлоргидрина при 0° = 0,7527
$d_0^{20} = 1{,}1002$	при 20° = 0,7378

Вращеніе для 10 сант. = + 1°18′.

$$[\alpha]_{D_{20}^{20}} = +1°11'42''$$

Хлоргидринъ $C_7H_{17}OHCl$ представляетъ густую безцвѣтную жидкость, по запаху слегка напоминающую іодоформъ. Онъ довольно трудно растворимъ въ водѣ: 1 объемъ въ 100 при обыкновенной температурѣ. При 758 мм. кипитъ при 205°—206° съ замѣтнымъ разложеніемъ.

Гептанафтиленъ указаннаго строенія по всей вѣроятности даетъ съ хлорноватистой кислотой два изомерныхъ хлоргидрина, изъ которыхъ одинъ образуется въ преобладающемъ количествѣ. Такое

явленіе доказано Михаэлемъ и Красускимъ для олефиновъ. Строеніе ихъ будетъ:

```
       CHCl                        CHOH
  H2C/    \CHOH              H2C/    \CHCl
    |                          |
  H2C      CH2       и       H2C      CH2
     \    /                     \    /
     CH.CH3                     CH.CH3
```

Хотя при фракціонировкѣ получается небольшое количество нижекипящихъ продуктовъ, но изслѣдованіе ихъ затрудняется присутствіемъ продуктовъ, болѣе богатыхъ содержаніемъ хлора. Вѣроятно одновременно образуется $C_7H_{14}Cl_2$, отъ котораго трудно избавиться при фракціонировкѣ сравнительно не очень большихъ количествъ. Какъ показали прежнія мои изслѣдованія дихлоргидриновъ глицерина, соляная кислота, присоединяясь къ эпихлоргидрину, даетъ только одинъ дихлоргидринъ.

Поэтому приготовленъ былъ хлоргидринъ изъ окиси. Оба хлоргидрина должны дать одну и ту же окись.

Для приготовленія окиси на этотъ разъ взяты всѣ низшіе погоны хлоргидрина, полученные при трехъ фракціонировкахъ, съ т. к. отъ 111°—115,5° при 40 мм. Изъ 8,5 гр. (вмѣсто 12 гр. теоріи) сухой окиси послѣ нѣсколькихъ дефлегмацій выдѣлено 5,5 гр. съ т. к. 145°—146°; продуктъ содержалъ слѣды хлора. Хлоръ содержался болѣе всего въ низшей фракціи съ т. к. 142°—145° (1,5 гр.), а также въ высшей съ т. к. 146°—150° (1,5 гр.). Прибавленіемъ при охлажденіи дымящей соляной кислоты въ небольшомъ избыткѣ полученъ изъ фракціи 145°—146° хлоргидринъ въ видѣ тяжелаго масла. Онъ извлеченъ легкимъ петролейнымъ эфиромъ (т. к. до 40°), высушенъ сплавленнымъ поташемъ и послѣ отгонки эфира перегнанъ при 40 мм. изъ вюрцевской колбы съ шариками. Послѣ отгонки небольшого количества влажнаго продукта при 102°—116°, остальное имѣло замѣчательно постоянную темпер. кип.: все перешло при 116,5°. Этотъ хлоргидринъ имѣлъ $d_0^0 = 1,1254$, $d_0^{20} = 1,1071$ и $d_{20}^{20} = 1,1080$. Уд. в. остался почти тотъ же.

Температура кипѣнія осталась та же, что и раньше найденная.

Слѣдовательно, хлорноватистая кислота присоединяется къ нафтилену преимущественно въ одномъ направленіи, при чемъ получается хлоргидринъ съ указанными свойствами. Хлоргидрина ниже кипящаго получается гораздо менѣе.

Но хлоргидринъ изъ окиси представляетъ, тѣмъ не менѣе, физическій изомеръ получающагося прямо изъ углеводорода. Онъ не вращаетъ.

Окись гептанафтилена $C_7H_{12}O$. О въ положеніи $\gamma = \delta$. Для опредѣленія свойствъ этого вещества оно приготовлялось изъ чистаго хлоргидрина.

При смѣшеніи его съ растворомъ ѣдкаго кали реакція идетъ съ сильнымъ разогрѣваніемъ. Къ 20 частямъ постепенно прибавляютъ растворъ 16 гр. ѣдкаго кали въ 10 гр. воды при сильномъ взбалтываніи; потомъ послѣ часового нагрѣванія на водяной банѣ образовавшаяся соль растворялась въ небольшомъ количествѣ воды. Отдѣливъ окись, ее снова кипятили съ порошкомъ ѣдкаго кали около часу въ масляной банѣ и отгоняли.

Высушенная сплавленнымъ ѣдкимъ кали, она перегонялась вся при постоянной температурѣ за исключеніемъ небольшой влажной части. Это довольно подвижная жидкость эфирнаго запаха, кипящая при 146° ($N = 735$).

Ея уд. вѣсъ	вѣсъ воды при 0° = 1,2534
$d_0^0 = 0,9550$	при 20° = 1,2514
$d_{20}^{20} = 0,94102$	вѣсъ окиси при 0° = 1,1980
$d_0^{20} = 0,9396$	при 20° = 1,1777

Вращеніе для 5 ст. $\alpha = + 22° 35'$

$$[\alpha]_{D\,\frac{20}{20}} = + 24° 51'$$

Въ водѣ растворимость меньше въ горячей, чѣмъ въ холодной, вообще же растворяется мало. При 100° въ запаянной трубкѣ полное раствореніе только черезъ пять часовъ.

Подобно окисямъ олефиновъ она выдѣляетъ изъ солей нѣкоторыхъ металловъ ихъ гидраты, если взбалтывать растворы соли съ окисью: 1) съ сѣрнокислымъ магніемъ окись не даетъ мути даже при нагрѣваніи; 2) съ хлорнымъ желѣзомъ при обыкновенной температурѣ реакціи не замѣчается; но при слабомъ нагрѣваніи тотчасъ происходитъ образованіе бурой основной соли и появляется запахъ хлоргидрина, который затѣмъ въ видѣ тяжелаго масла собирается на днѣ; 3) съ сулемой тотчасъ даетъ бѣлую муть, но запахъ окиси не исчезаетъ, и запаха хлоргидрина не появляется; 4) съ уксуснокислымъ свинцомъ при нагрѣваніи окись образуетъ хлопья основной соли.

Анализъ окиси далъ слѣдующіе результаты:

0, 178 гр. дали CO_2—0,4891 и H_2O—0,1784, т. е. C—74,95% и H—10,99%; вычислено: C—74,94% и H—10,79%.

10 гр. хлоргидрина были окислены въ кетонъ хромовой смѣсью, взятой въ теоретическомъ количествѣ. Окисленіе начиналось при обыкновенной температурѣ и заканчивалось при слабомъ нагрѣваніи на водяной банѣ. Хлорокетонъ былъ извлеченъ эфиромъ; послѣ испаренія послѣдняго и прибавленія концентрированнаго раствора двусѣрнистой щелочи, получались чешуйчатые кристаллы двойнаго соединенія, которое однако оказалось не достаточно постояннымъ, чтобы воспользоваться имъ для очистки вещества. Поэтому кетонъ былъ выдѣленъ щелочью и извлеченъ чистымъ эфиромъ. Послѣ сушки надъ прокаленной глауберовой солью и удаленіи эфира вещество фракціонировали въ пустотѣ при 40 мм.; весь кетонъ сполна перешелъ при 114°.

Кетонъ $C_7H_{11}ClO$ имѣетъ очень рѣзкій запахъ, сильно раздражающій слизистыя оболочки.

Интересно, что присутствіе хлора рядомъ съ карбониломъ ослабляетъ характерныя кетонныя свойства. Онъ не реагируетъ съ семикарбазономъ и не даетъ кристаллическаго производнаго ни при слабомъ нагрѣваніи, ни при охлажденіи. Съ двусѣрнистымъ натріемъ соединеніе его непостоянно. Оно образуется съ концентрированнымъ растворомъ соли, но при разведеніи водой разлагается и снова образуется только при 0°.

При изслѣдованіи гептанафтилена Марковникова и Чердынцева [1]) не было опредѣлено его вращеніе.

Въ настоящее время я вновь получилъ его изъ третичнаго нитрогептанафтена со всѣми тѣми свойствами, которыя наблюдались раньше. Но углеводородъ этотъ оказался невращающимъ.

Это обстоятельство, а съ другой стороны свойства гептанафтилена изъ ксантогеноваго эфира, проливаютъ свѣтъ на разнообразіе свойствъ гептанафтиленовъ, получаемыхъ при различныхъ условіяхъ. Въ замѣткѣ [2]) нашей по поводу сообщенія Н. Д. Зелинскаго мы указали, что уголъ вращенія гептанафтиленовъ уменьшается съ повышеніемъ температуры кипѣнія углеводорода. Для разъясненія связи этихъ двухъ физическихъ свойствъ со строеніемъ углеводородовъ, мы окислили азотной кислотой одинъ углеводородъ съ наиболѣе низкой точкой кипѣнія. Въ то время мы не имѣли еще нафтилена изъ ксантогеноваго эфира, который, по нашимъ опредѣленіямъ, кипитъ ниже всѣхъ остальныхъ изомеровъ и

[1]) Ж. Р. Х. О. 33, 303 (*1901*).

[2]) Ж. Р. Х. О. 34, 632 (*1902*).

обладаетъ самымъ высокимъ вращеніемъ $[\alpha]_D = +110$. Окисленный нафтиленъ кипѣлъ главнымъ образомъ при 102°—103°, изъ чего можно заключить, что, хотя онъ не былъ вполнѣ однороденъ, но, судя по температурѣ кипѣнія, состоялъ преимущественно изъ нафтилена, получаемаго изъ ксантогеноваго эфира. Полученная изъ 22 гр. углеводорода кислота въ количествѣ 18,6 гр. была перегнана при 30 мм. и фракція отъ 205° до 232° въ количествѣ 8 гр. превращена въ дианилидъ. При фракціонированной кристаллизаціи изъ горячаго алкоголя оказалось, что большая часть нашего дианилида представляла стереоизомерное видоизмѣненіе, плавившееся выше 200°. Этотъ дианилидъ труднѣе растворимъ, особенно въ слабомъ спиртѣ. Осаждая теплый спиртовый растворъ въ нѣсколько пріемовъ небольшимъ количествомъ воды и снова перекристаллизовывая полученные осадки, мы получили дианилидъ т. пл. 203°—204,5°. Анализъ его далъ: C—73,26%, H—потерянъ, N—9,35%. Требуется: C—73,49%, H—7,14%, N—9,05%. Изъ болѣе растворимой части кристаллы имѣли т. пл. 196°—198°, свойственную дианилиду β-метиладипиновой кислоты. Анализъ промежуточной фракціи т. пл. 198°—201° далъ C—73,39%, H—7,52%. Болѣе растворимые кристаллы получены въ гораздо меньшемъ количествѣ. Самая низшая т. пл. изъ различныхъ фракцій была 181°—183,5°, но ея было недостаточно для анализа. Дианилидъ α-метиладипиновой кислоты плавится при 174°—175°.

Такимъ образомъ, не подлежитъ сомнѣнію, что окисленный нафтиленъ состоялъ главнымъ образомъ изъ 3 = 4 гептанафтилена или

γ = δ метилциклогексена

```
        H
  H2 /  \\ H
    |      |
  H2 \    / H2
        H
       CH3
```

, который при окисленіи расщепился въ мѣстѣ двойной связи и далъ β-метиладипиновую кислоту $CO_2HCH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CO_2H$. Это позволяетъ сдѣлать слѣдующій выводъ о строеніи гептанафтиленовъ, которые могутъ существовать только въ трехъ изомерныхъ формахъ:

```
      H2                     H2                     H
 H2 /    \ H2  1 = 2    H2 /    \\ H  2 = 3    H2 /  \\ H  3 = 4
   |  I   |    или        |  II   |   или        |      |   или
 H2 \    // H  α = β    H2 \     / H  β = γ    H2 \    / H2  γ = δ
     CH3       т. к. 108°     H       т. к. 104° (?)   H      т. к. 101,9°
            не вращаетъ      CH3      вращеніе x      CH3     [α]D + 110°
```

Температура кипѣнія гептанафтиленовъ лежитъ въ предѣлахъ 102°—108°, т. е. 6° и вѣроятная т. к. нафтилена 2 = 3 около 104°; вращеніе ихъ отъ 0° до 110°, но каково будетъ вращеніе нафтилена 2 = 3, сказать трудно, такъ какъ намъ еще неизвѣстны правильности измѣненія вращенія для изомеровъ.

Изъ этихъ данныхъ можно заключить, что большинство извѣстныхъ гептанафтиленовъ представляетъ собою смѣсь изъ II и III въ тѣхъ случаяхъ, когда т. кипѣнія ихъ не выше 105°, при довольно значительномъ вращеніи; въ нафтиленахъ слабо вращающихъ и кипящихъ отчасти выше 105° можетъ находиться также углеводородъ I. Послѣднія смѣси получаются повидимому изъ бромидовъ и вообще галоидныхъ производныхъ β-метилгексанола, получающихся при такихъ условіяхъ, когда возможна изомеризація вслѣдствіе отщепленія галоидоводорода и присоединеніе его въ обратномъ порядкѣ. Объ этомъ будетъ нами сообщено впослѣдствіи при подробномъ описаніи этихъ производныхъ.

Въ настоящее время мною изслѣдуются продукты окисленія гептанафтена изъ ксантогеноваго эфира и я сообщаю вышеизложенное лишь въ виду того, что, какъ видно изъ сообщенія Н. Д. Зелинскаго, въ той же лабораторіи, въ которой я работаю, ведутся изслѣдованія въ томъ же самомъ направленіи.

Въ изслѣдованіи продуктовъ окисленія нафтилена принималъ участіе г-нъ Пржевальскій, которому считаю долгомъ принести мою благодарность.

Москва. 28 февраля 1903 г.

Изъ лабораторіи органической и аналитической химіи Московскаго Университета.

Нѣкоторыя данныя о химической роли катализаторовъ.

Статья 1.

Н. Зелинскаго.

Недавно [1]) мною было сообщено, что монохлориды нефтяныхъ углеводородовъ въ соотвѣтственныхъ условіяхъ вступаютъ въ реакцію съ магніемъ и эфиромъ, а затѣмъ и съ угольной кис-

[1]) 28 ноября 1902 г. въ засѣданіи Имп. Общ. испытателей природы въ Москвѣ. Прот. Отд. Химіи Р. Ф. Х. О. 5 дек. *1902*.

лотой. Тогда же я обратилъ вниманіе, что сами по себѣ, въ присутствіи только эфира, хлориды съ магніемъ не реагируютъ; что для побужденія реакціи, для ея ускоренія, является необходимость въ постороннемъ веществѣ, напримѣръ: слѣды іода, готовое уже магнійорганическое соединеніе (магнійіодметилъ), свободная іодистоводородная кислота, галоидныя соли алюминія (слѣды).

Гриньяръ, открывшій растворимыя въ эфирѣ магнійорганическія соединенія, получалъ ихъ въ дальнѣйшихъ своихъ работахъ только изъ іодидовъ и бромидовъ; только эти послѣдніе и подчеркиваются имъ—«les éthers halogénés (bromures et jodures)»—въ его диссертаціи [1]) и въ общемъ выводѣ изъ нея.

Мои изслѣдованія показали, что хлориды первичнаго, вторичнаго и третичнаго характера инертны къ реакціи съ магніемъ и эфиромъ, что реакція съ ними, въ обычныхъ условіяхъ, если и имѣетъ мѣсто, то протекаетъ чрезвычайно медленно, и не можетъ, слѣдовательно, имѣть практическаго значенія. Самыя незначительныя количества іода способны, однако, дать быстрый толчекъ реакціи, которая далѣе протекаетъ уже весьма интенсивно, во многихъ случаяхъ даже бурно.

Такимъ образомъ прежде всего іодъ и другія вышеупомянутыя тѣла, необычайно ускоряя теченіе интересующихъ меня реакцій, напоминаютъ дѣйствіе катализаторовъ, ферментовъ. Желая нѣсколько выяснить химическую роль іода, какъ катализатора, въ изслѣдуемыхъ мною случаяхъ, я прослѣдилъ ту реакцію, которая предварительно вызывается іодомъ, въ которой катализаторъ принимаетъ непосредственное участіе, ведя къ образованію опредѣленнаго тѣла.

Наступленію общей реакціи хлорида съ магніемъ и эфиромъ предшествуетъ образованіе именно этого тѣла. Вещество это—металлоорганическое соединеніе, происходящее взаимодѣйствіемъ магнія, іода и эфира. Если къ смѣси магнія и іода прибавить сухого эфира, то реакція наступаетъ немедленно, протекаетъ очень энергично; изъ эфирнаго раствора выпадаютъ красивыя безцвѣтныя призмы съ температурой плавленія около 50° (безъ замѣтнаго разложенія). Кристаллы оставлены были на нѣкоторое время въ разряженномъ пространствѣ надъ сѣрной кислотой, и затѣмъ подвергнуты анализу.

0,2780 гр. вещ. дали 0,3067 AgJ, найдено іода 59,61%; теорія для $MgJ_2 . 2(C_2H_5)_2O$ требуетъ 59,52%.

---

[1]) Thèses, V. Grignard, Lyon. *1901.*

Водою это тѣло разлагается со значительнымъ выдѣленіемъ тепла и сильнымъ шипѣніемъ, освобождая эфиръ, совершенно такъ, какъ разлагаются водой вообще магнійорганическія соединенія болѣе сложнаго состава.

Іодъ реагируетъ съ магніемъ только въ присутствіи эфира; бензольный растворъ іода или его сѣроуглеродный растворъ на магній совершенно не дѣйствуютъ. Вообще магній инертенъ по отношенію къ іоду (отчасти и къ брому), что видно изъ стараго опыта Фипсона, [1]) показавшаго что іодъ можетъ быть отогнанъ нагрѣваніемъ смѣси магнія и іода, реакціи при этомъ нѣтъ.

На основаніи нѣкоторыхъ данныхъ, прямое дѣйствіе іода на магній въ присутствіи безводнаго эфира можетъ повести къ продукту первой или второй формулы:

$$\text{I.}\ \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!\overset{\overset{MgJ}{|}}{O}-\underset{\underset{J}{|}}{O}\!<\!\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\quad \text{или}\quad \text{II.}\ \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!\overset{\overset{MgJ}{|}}{O}-J=O\!<\!\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$$

эмперическій составъ которой все тотъ же: $MgJ_2.2(C_2H_5)_2O$, но строеніе иное.

Въ этихъ условіяхъ и бромъ съ магніемъ въ присутствіи эфира даетъ рядъ соединеній состава: $MgBr_2.3(C_2H_5)_2O$, тѣло жидкое; $MgBr_2.(C_2H_5)_2O$—тѣло твердое, кристаллическое, происходящее изъ перваго медленной потерей двухъ молекулъ эфира надъ сѣрной кислотой [2]).

Своеобразно и отношеніе магнія вообще къ алкоголямъ въ присутствіи іода. Съ метиловымъ и этиловымъ алкоголемъ въ этихъ усло-

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 6, 144 [*1866*].

[2]) По поводу замѣтки Б. Н. Меншуткина въ прот. отъ 6 февраля с. г. долженъ сообщить, что я не высказывалъ только намѣренія изучить реакцію магнія на бромистые этиленъ и пропиленъ, а упомянулъ, что эта реакція мною уже изслѣдуется. Съ бромистымъ триметиленомъ она идетъ на ряду съ образованіемъ триметилена, что раньше было извѣстно, и въ сторону образованія магнійорганическаго соединенія, дающаго съ угольнымъ ангидридомъ кристаллическую кислоту сложнаго состава. Побочнымъ продуктомъ вторичнаго происхожденія, какъ въ этомъ случаѣ, такъ и при дѣйствіи магнія на эфирный растворъ бромистаго этилена, является соединеніе, образующееся реакціей брома, въ моментъ его отщепленія, на магній и эфиръ, и, по всему вѣроятію, идентичное съ тѣмъ, которое получено мною непосредственнымъ дѣйствіемъ брома на магній въ присутствіи эфира (См. протоколъ отъ 9 янв. с. г.).

віяхъ реакція протекаетъ очень энергично, сопровождаясь выдѣленіемъ водорода, что напоминаетъ дѣйствіе щелочнаго металла на спирты. Іодъ, реагируя на магній, образуетъ одноатомную группу MgJ, которая in statu nascendi съ такой же энергіей реагируетъ на гидроксилъ спиртовъ, какъ калій или натрій. Теченіе этой реакціи въ количественномъ отношеніи изучается мной въ настоящее время. Она, весьма возможно, протекаетъ по такому равенству: $CH_3.OH + MgJ = CH_2O.MgJ + H$.

Желая выяснить химическую роль іода, какъ катализатора, въ реакціяхъ хлоридовъ на магній и эфиръ, мнѣ пришлось такимъ образомъ обратить вниманіе на соединенія, образующіяся непосредственнымъ дѣйствіемъ іода на магній и эфиръ, выдѣлить ихъ. Принимая, что кислородъ въ соединеніяхъ этихъ четырехатоменъ, необходимо признать ихъ металлоорганическими тѣлами состава:

$$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}>O<\begin{matrix}MgJ\\J\end{matrix} + n(C_2H_5)_2O$$

Роль іода, какъ катализатора, сводится, слѣдовательно, къ стремленію дать съ магніемъ и эфиромъ опредѣленное магнійорганическое соединеніе; это послѣднее, разъ образовавшись, даетъ направленіе затѣмъ къ образованію аналогичныхъ продуктовъ—новыхъ металлоорганическихъ соединеній—на счетъ дотолѣ инертныхъ массъ хлорида, магнія и эфира. Незначительнаго количества тепла, выдѣляемаго экзотермической реакціей катализатора, вполнѣ достаточно, чтобы возбудить быстро затѣмъ протекающую реакцію во всей массѣ дѣйствующихъ тѣлъ. Реакція катализаторомъ не только возбуждается, но и направляется главнымъ образомъ въ сторону возникновенія такихъ формъ, какія способенъ образовывать самъ катализаторъ.

Во всѣхъ изслѣдованныхъ пока мною случаяхъ, реакція хлоридовъ на магній и эфиръ требовала всегда присутствія іода, какъ катализатора; только въ этихъ условіяхъ можно было ее осуществить согласно равенству:

$$RCl + Mg + C_2H_5 - O - C_2H_5 = \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}>O<\begin{matrix}Mg.R\\Cl\end{matrix}$$

и воспользоваться полученными соединеніями для синтеза органическихъ кислотъ, исходя изъ хлоридовъ, какъ показали мои изслѣдованія [1]).

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 34, 968.

Ферментативный характеръ дѣйствія іода и вызываемыя имъ реакціи въ изучаемыхъ мною случаяхъ представляютъ довольно сложный химическій процессъ, детально разобраться въ которомъ не лишено интереса. Какъ ни мало берется іода (а также хлористаго алюминія) для возбужденія реакціи, тѣмъ не менѣе у него нѣтъ роли исключительно контактнаго вещества; онъ самъ входитъ въ реакцію, катализируетъ рядъ другихъ тѣлъ, дѣлая ихъ способными реагировать между собою.

Послѣ наблюденій Фриделя [1]), констатировавшаго существованіе продукта присоединенія соляной кислоты къ метильному эфиру, Юттнера [2]), недавно подтвердившаго то же самое для этиловаго эфира, Мессингера и Енгельса [3]), изолировавшихъ соединеніе изъ двухъ молекулъ эфира и одной молекулы іодистоводородной кислоты; послѣ работы Колли и Тикле [4]), доказавшихъ существованіе продуктовъ присоединенія кислотъ къ диметилпирону и разсматривавшихъ послѣдніе, какъ дериваты гипотетическаго основанія, гидроксида оксонія, а также послѣ разрѣшенія вопроса Вилльштеттеромъ [5]) о строеніи хлористоводородной соли окисей триалкиламиновъ, и въ особенности послѣ работъ Байера и Виллигера [6]), показавшихъ, что кислородъ большинства органическихъ соединеній обладаетъ болѣе или менѣе ясно выраженными основными свойствами, что далѣе для нѣкоторыхъ кислородныхъ соединеній было доказано приложеніемъ методовъ физико-химическаго изслѣдованія, напримѣръ, въ работахъ Вокера [7]) и Вальдена [8]) надъ состояніемъ солей диметил- и тетраметилпирона въ растворахъ, — послѣ всѣхъ этихъ работъ основныя свойства органическаго кислорода и его четырехатомность для многихъ случаевъ соединеній остается внѣ сомнѣнія.

Описанное выше и полученное мною кристаллическое соединеніе я считаю производнымъ четырехатомнаго кислорода, гидрата диэтилоксонія $(C_2H_5)_2 = O<^{H}_{OH}$; его гидроіодидъ будетъ отвѣчать формулѣ $(C_2H_5)_2 = O<^{H}_{J}$, которою можно выражать продукты присо-

---

1) Bull. soc. Chim. **24**, 160, 241, [*1875*].
2) Zeitschr. physik. Chem. 38, 61, [*1901*].
3) Berl. Ber. 21, 326 [*1888*].
4) Journ. Chem. Soc. 75, 710 [*1899*].
5) Berl. Ber. **33**, 1636, [*1900*].
6) Berl. Ber. **34**, 2679, 3612; **35**, 1201
7) Berl. Ber. **34**, 4115, [*1901*].
8) Berl. Ber. **34**, 4185, [*1901*].

единенія галоидоводородныхъ кислотъ къ эфирамъ. Но діэтилоксонійгидроіодидъ, въ отличіе отъ отвѣчающаго ему гидроіодида триэтиламмонія $(C_2H_5)_3N<\frac{H}{J}$, обладаетъ водородомъ, способнымъ замѣщаться на металлы и соли его съ двухатомными металлами, какъ Mg, должны выражаться формулой $(C_2H_5)_2=O<\frac{Mg}{J\ \ J}>O=(C_2H_5)_2$, эмпирическій составъ которой $MgJ_2+2C_4H_{10}O$.

Мои наблюденія еще показали, что сухой іодистоводородный газъ не сразу дѣйствуетъ на магній, покрытый слоемъ безводнаго эфира; проходитъ нѣкоторое время необходимое для образованія, какъ можно думать, діэтилоксонійгидроіодида и тогда только наступаетъ бурная реакція съ выдѣленіемъ водорода. По охлажденіи продуктомъ реакціи является безцвѣтное кристаллическое вещество, которое было перенесено на короткое время въ эксикаторъ и затѣмъ анализировано:

0,6446 гр. вещ. дали 0,7063 гр. AgJ: найдено іода 59,20%; теорія для $MgJ_2.2(C_2H_5)_2O$ требуетъ 59,52% іода.

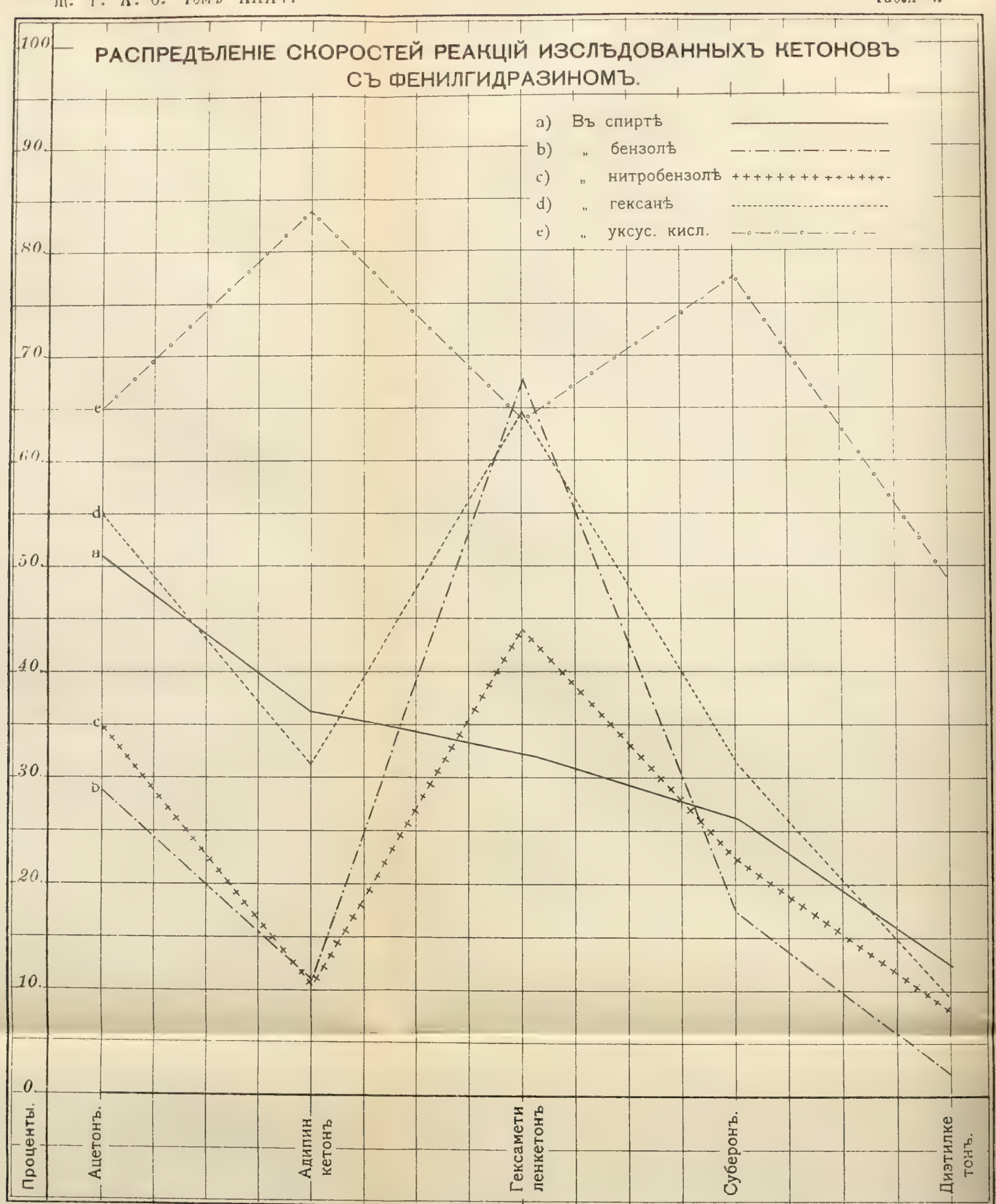
Соединеніе это, какъ и предыдущее, легко разлагается водой съ выдѣленіемъ тепла. Индентично ли оно по своему строенію съ соединеніемъ вышеописаннымъ, полученнымъ непосредственнымъ дѣйствіемъ магнія на эфирный растворъ іода, остается выяснить впослѣдствіи.

Вліяніе среды на скорость реакцій нѣкоторыхъ кетоновъ съ фенилгидразиномъ.

П. Петренко-Критченко и А. Коншина.

Изслѣдованіе скоростей реакцій кетоновъ съ фенилгидразиномъ производилось въ нашей лабораторіи въ водно-спиртовыхъ растворахъ, и полученные до сихъ поръ результаты дали возможность замѣтить зависимость между строеніемъ испытуемыхъ кетоновъ и скоростью ихъ реакцій,—зависимость, удовлетворительно объясненную угловыми отношеніями въ молекулахъ изслѣдованныхъ кольчатыхъ кетоновъ [1]. Для выясненія постоянства полученныхъ результатовъ было нами предпринято изслѣдованіе тѣхъ же реакцій

[1]) Ж. Р. Х. О. 35, 90.



Къ статьѣ П. И. Петренко-Критченко и А. Коншина.

въ различныхъ растворителяхъ, каковыми послужили: бензолъ, нитробензолъ, петролейный эфиръ (фракція 50°—77°) и безводная уксусная кислота.

Растворы, въ которыхъ опредѣлялась скорость, были, какъ и прежде, сотенно нормальной концентраціи. Температура во время опытовъ колебалась въ предѣлахъ 3° (15°—18°).

Полученныя часовыя скорости выразились въ % слѣдующими числами:

	Бензолъ.	Нитро-бензолъ.	Лигроинъ.	Уксусная кислота.
Ацетонъ CH_3COCH_3	28,9	34,9	55,3	65,2
Діэтилкетонъ $C_2H_5COC_2H_5$	2,2	8,2	9,3	48,7
Адипинкетонъ $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \mid \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>CO$.	10,8	10,6	31,3	83,8
Гексаметиленкетонъ $CH_2<\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}>CO$.	67,2	44	64,5	64
Суберонъ $\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2 \\ \mid \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>CO$	17,4	22,8	31,5	76,8

Вліяніе среды, констатированное Н. А. Меншуткинымъ, сказалось въ рѣзкой степени, съ тѣмъ однако различіемъ, что скорости взаимодѣйствія кетоновъ съ фенилгидразиномъ въ петролейномъ эфирѣ, представлявшемъ главнымъ образомъ гексанъ съ примѣсью небольшихъ количествъ пентана и гептана, дали неожиданно повышенныя числа.

Замѣченная на водно-спиртовыхъ растворахъ повышенная реакціонная способность циклическихъ кетоновъ по сравненію съ соотвѣтствующими имъ жирными, сохраняется во всѣхъ изслѣдованныхъ растворителяхъ (адипинкетонъ и діэтилкетонъ).

Что же касается соотношеній скоростей циклическихъ кетоновъ другъ къ другу, то правильности, найденныя для водно-спиртовыхъ растворовъ, сильно мѣняются при переходѣ къ другимъ растворителямъ. Эти измѣненія наглядно выступаютъ на прилагаемой діаграммѣ (см. табл. I); кривыя ея не параллельны, что должно было бы быть при однородномъ воздѣйствіи среды на теченіе реакціи; кривыя пересѣкаются, указывая на перемѣщеніе скоростей.

Подобное вліяніе среды находится въ соотвѣтствіи съ перемѣщеніемъ максимума скорости (констатированнымъ Н. Меншуткинымъ) изъ одного положенія въ другое и съ перемѣной типа распредѣленія скорости для изомерныхъ толуидиновъ [1]) подъ вліяніемъ растворителей. Аналогичное вліяніе среды ярко выступаетъ въ послѣднихъ работахъ В. Н. Ипатьева о вліяніи уксусной кислоты на присоединеніе галоидоводородныхъ кислотъ [2]) и въ работахъ Швальбе о вліяніи этого же вещества на нитрованіе бензилиденанилина [3]).

Одесса. Университетъ.

О реакціи кетоновъ съ кислымъ сѣрнистокислымъ каліемъ.

П. Петренко-Критченко и Е. Кестнера.

Желая провѣрить найденныя въ нашей лабораторіи правильности теченія кетонныхъ реакцій [4]) на новыхъ примѣрахъ, мы остановились на взаимодѣйствіи кетоновъ въ водноспиртовомъ растворѣ ($30^0/_0$ спирта) съ $KHSO_3$. Въ основаніе методики измѣренія были положены наблюденія Риппера, что продукты соединенія $KHSO_3$ съ алдегидами въ противоположность $KHSO_3$ не окисляются іодомъ [5]).

Реакція $KHSO_3$ на кетоны, какъ показалъ намъ опытъ, имѣетъ обратимый характеръ и произведенныя измѣренія едва ли могутъ претендовать на большую точность. Тѣмъ не менѣе, нѣкоторыя изъ найденныхъ раньше правильностей подтвердились и на этихъ примѣрахъ.

Подтвердилось положеніе, что углеродные атомы тѣмъ сильнѣе понижаютъ скорость взаимодѣйствія, чѣмъ ближе находятся къ карбонильной группѣ. Концентрація растворовъ сотенно-нормальная.

Опыты производились при комнатной температурѣ. Ниже приводимыя числа выражаютъ часовыя скорости взаимодѣйствія въ процентахъ.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 32, 54.
[2]) Ж. Р. Х. О. 35, 86.
[3]) Berl. Ber. 35, 3301.
[4]) Ж. Р. Х. О. 33, 432 и 35, 90.
[5]) Monat. f. Chemie *1900*, 1079.

$CH_3—CO—CH_3$	29 %
$CH_3—CO—CH_2.CH_3$	14
$CH_3—CO—CH_2.CH_2.CH_3$	12,4
$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	5,7
$CH_3.CO—CH(CH_3)—CH_3$	2,7
$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3$	1,8
$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_3$	2
$CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_3$	0

Подтвердилось положеніе, что циклическіе кетоны, за исключеніемъ ацетилтриметилена, обладаютъ повышенной реакціонной способностью сравнительно съ соотвѣтствующими кетонами съ открытою цѣпью.

$\begin{matrix}CH_2—CH_2—CH_2\\ \vert \\ CH_2—CH_2—CH_2\end{matrix}>CO$	4,8%	$CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_3$	0 %
$CH_2<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\ CH_2—CH_2\end{matrix}>CO$	35	$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_3$	2
$\begin{matrix}CH_2—CH_2\\ \vert \\ CH_2—CH_2\end{matrix}>CO$	7	$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3$	1,8
$\begin{matrix}CH_2\\ \vert \\ CH_2\end{matrix}>CH.CO\,CH_3$	0	$\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}>CH.CO.CH_3$	2,7

Что касается отношенія другъ къ другу скоростей реакцій циклическихъ кетоновъ, то прежнія наблюденія показали, что съ фенилгидразиномъ наиболѣе быстро реагируетъ кетопентаметиленъ, и наименьшую скорость проявляетъ суберонъ. При реакціи же съ $KHSO_3$ максимальная скорость принадлежитъ кетогексаметилену, далѣе идетъ кетопентаметиленъ и, наконецъ, суберонъ. Быть можетъ, если бы реакцію вести въ присутствіи большого избытка $KHSO_3$, т. е. сдѣлать процессъ почти необратимымъ, то найденныя правильности болѣе согласовались бы съ прежними наблюденіями, чѣмъ это имѣетъ мѣсто теперь.

Объ обратимости изученной реакціи говорятъ слѣдующіе опыты. Вмѣсто соотвѣтствующихъ калійныхъ соединеній были взяты, какъ болѣе доступные продукты присоединенія къ кетонамъ, $NaHSO_3$. Сотенно-нормальные растворы этихъ соединеній были оставлены на часъ въ 30% водноспиртовомъ растворѣ и затѣмъ количество полученной $NaHSO_3$ опредѣлено титрованіемъ іодомъ.

$CH_3.CO.CH_3$ 50 %

$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ 75

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{matrix} \rangle CO \quad 74$$

$$CH_2 \langle \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \rangle CO \quad 25$$

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \rangle CO \quad 56{,}5$$

Часть сообщаемыхъ измѣреній произведена Л. Бучинскимъ.

Одесса. Университетъ.

Къ анализу хромовой кислоты и ея аммоніевыхъ солей.

Дмитрія Добросердова.

Работая съ хромовой кислотой и ея аммоніевыми солями, я нашелъ, что реакціей разложенія хромово и двухромовокислаго аммонія дѣйствіемъ теплоты можно съ удобствомъ воспользоваться для количественнаго опредѣленія хрома въ этихъ соединеніяхъ. Именно, при нагрѣваніи названныхъ солей, послѣднія разлагаются съ образованіемъ четырехъ продуктовъ: воды, азота, амміака, кислорода (?), при чемъ въ остаткѣ получается нелетучая окись хрома. Реакцію разложенія для этихъ солей можно представить двумя слѣдующими уравненіями:

I. $(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + 4H_2O + N_2$ и

II. $2(NH_4)_2CrO_4 = Cr_2O_3 + 5H_2O + N_2 + 2NH_3$

Запахъ амміака слышенъ, однако, и въ первомъ случаѣ, такъ что необходимо допустить, что часть вещества разлагается параллельно по уравненію:

I,*a*. $(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + 2NH_3 + H_2O + O_3$

Разложеніе совершается съ большой легкостью: нагрѣваніе необходимо лишь для начала реакціи, которая затѣмъ развивается сама собою, сопровождаясь сильнымъ накаливаніемъ образующейся безводной окиси хрома, Cr_2O_3. Послѣдняя, образуясь при весьма высокой температурѣ, нерастворима въ кислотахъ и можетъ быть переведена въ растворъ лишь сплавленіемъ ея съ щелочами. По той же причинѣ цвѣтъ окиси некрасивъ: получаются комочки грязно-

зеленаго цвѣта, мѣстами свѣтлѣе — мѣстами темнѣе. Комочки эти при легкомъ растиранiи превращаются въ тончайшiй порошокъ [1]). Реакцiя чрезвычайно эффектна: особенно хорошо реагируетъ кислая хромовокислая соль аммонiя, небольшое количество которой по объему даетъ объемистую массу рыхлой окиси.

Самый анализъ выполняется слѣдующимъ образомъ. Берется колбочка ёмкостью 30—50 к. с. (лучше всего изъ шоттовскаго стекла, Schott's Ienaer Glas) и хорошо прогрѣвается на горѣлкѣ съ большимъ пламенемъ, послѣ чего ее оставляютъ вполнѣ остыть подъ колпакомъ. Затѣмъ горло колбочки закрываютъ довольно длиннымъ, но не слишкомъ плотнымъ пыжомъ изъ стеклянной ваты и взвѣшиваютъ.

Если анализируется растворъ соли, то навѣска послѣдняго вливается въ колбу черезъ воронку, приготовленную оттягиванiемъ пробирки, при чемъ тонкую трубку воронки пропускаютъ черезъ пыжъ изъ стеклянной ваты, не вынимая послѣдняго изъ горла колбы. Если же имѣется въ виду изслѣдовать твердую соль, то ее всыпаютъ въ колбу, вынувъ осторожно пыжъ, который долженъ нѣсколько выступать изъ горла наружу. При небольшой ловкости и оперируя сухими пальцами, это легко удается безъ потери. Затѣмъ колба взвѣшивается, при чемъ разность вѣсовъ даетъ навѣску.

Если послѣдняя представляетъ растворъ, то его выпариваютъ до суха, нагрѣвая осторожно отъ руки косо поставленную колбу. Заканчивая операцiю, необходимо послѣдить за тѣмъ, чтобы горло колбы и пыжъ достаточно прогрѣлись и освободились отъ сгустившейся влажности. До этого момента нагрѣванiе производятъ, держа горѣлку пальца на три ниже дна колбы, однимъ словомъ такъ, чтобы реакцiя разложенiя не началась ранѣе, чѣмъ пыжъ освободится отъ влажности. Затѣмъ, приближая пламя, нагрѣваютъ колбу сильнѣе, пока не начнется реакцiя съ выдѣленiемъ водяныхъ паровъ и газовъ. Послѣднiе свободно проходятъ сквозь пыжъ, водяные же пары частью сгущаются въ немъ. Для удаленiя ихъ горло колбы осторожно прогрѣвается, и только послѣ этого даютъ сильный жаръ, погружая колбу въ большое пламя горѣлки. Затѣмъ даютъ остыть подъ колпакомъ и взвѣшиваютъ. Если первое прогрѣванiе сдѣлано основательно, то уже второе взвѣшиванiе совпадаетъ съ первымъ.

---

[1]) Хромовая окись, полученная описаннымъ путемъ, по своей твердости и тонкости представляетъ, какъ показали опыты, прекраснѣйшее шлифовальное средство.

Манипуляція съ сухой навѣской много проще и скорѣе, такъ какъ при этомъ избѣгается предварительное выпариваніе.

Опредѣленіе хромовой кислоты совершается, какъ выше. Разница только въ томъ, что ее переводятъ въ аммоніевую соль приливаніемъ раствора амміака до явственно слышнаго запаха черезъ описанную воронку, пропуская тоненькую трубку ея черезъ пыжъ. Операцію кончаютъ по предыдущему.

Кромѣ того желательно, чтобы навѣски не были велики во избѣжаніе возможнаго пробрасыванія порошка окиси сквозь пыжъ при сильной реакціи.

Для провѣрки метода взяты были средняя и кислая аммоніевыя соли (puriss.), которыя не перекристаллизовывались. Анализъ ихъ обычнымъ путемъ іодометріи, пользуясь растворомъ сѣрноватисто-натріевой соли съ содержаніемъ $^1/_{100}$ $Na_2S_2O_3$ въ 106, 3 к. с., далъ слѣдующіе результаты:

Средняя соль $(NH_4)_2CrO_4$.

1. 0,2960	потреб.	62,12 к. с. $Na_2S_2O_3$,	что отвѣч.	100,2%
2. 0,3328	»	69,78 » » »	» »	100,1
3. 0,2651	»	55,58 » » »	» »	100,1
			Сред.	100,13%

Кислая соль $(NH_4)_2Cr_2O_7$.

4. 0,2135	потреб.	53,94 к. с. $Na_2S_2O_3$,	что отвѣч.	99,96%
5. 0,1448	»	36,67 » » »	» »	100,20
			Сред.	100,08%

Тѣ же соли, подвергнутыя анализу по данному мною методу, дали слѣдующія цифры:

Средняя соль $(NH_4)_2CrO_4$.

6. 0,4694	дали	0,2339 Cr_2O_3,	что отвѣч.	49,83%
7. 0,2902	»	0,1451 Cr_2O_3,	» »	50,00%
			сред.	49,91% Cr_2O_3
			теор.	49,98%

Кислая соль $(NH_4)_2Cr_2O_7$.

8. 0,2837	дали	0,1703 Cr_2O_3,	что отвѣч.	60,03%
9. 0,6458	»	0,3879 Cr_2O_3,	» »	60,07%
			сред.	60,05%
			теор.	60,31% Cr_2O_3

Изъ этихъ цифръ видно, что полученные результаты по точности не отличаются отъ результатовъ объемнаго анализа, почему я и счелъ не лишнимъ описать операцію анализа по новому методу указанныхъ хромовыхъ соединеній, полагая, что въ иныхъ случаяхъ онъ можетъ сослужить свою службу взамѣнъ обычнаго.

Приведенныя ниже данныя анализа растворовъ средней и кислой солей аммонія, а также хромовой кислоты, имѣютъ цѣлью показать степень сходимости цифръ отдѣльныхъ анализовъ.

Растворъ средней соли.

10. 2,2972 дали 0,1956 Cr_2O_3, что отвѣч. 8,51% Cr_2O_3 }
11. 1,6118 » 0,1401 Cr_2O_3, » » 8,44 Cr_2O_3 } 0,07%

Другой растворъ средней соли.

12. 2,1285 дали 0,1828 Cr_2O_3, что отвѣч. 8,58% Cr_2O_3 }
13. 2,0343 » 0,1750 Cr_2O_3, » » 8,60 Cr_2O_3 } 0,02%

Растворъ кислой соли.

14. 0,8204 дали 0,0753 Cr_2O_3, что отвѣч. 9,18% Cr_2O_3 }
15. 1,7760 » 0,1615 Cr_2O_3, » » 9,09 Cr_2O_3 } 0,09%
16. 0,9050 » 0,0826 Cr_2O_3, » » 9,13 Cr_2O_3 } 0,04

Растворъ хромовой кислоты послѣ прилитія избытка амміака.

17. 0,8284 дали 0,3093 Cr_2O_3, что отвѣч. 37,35% Cr_2O_3 }
18. 0,7258 » 0,2725 Cr_2O_3, » » 37,54 Cr_2O_3 } 0,19%

Другой растворъ хромовой кислоты.

19. 0,7800 дали 0,2844 Cr_2O_3, что отвѣч. 36,46% Cr_2O_3 }
20. 0,7428 » 0,2688 Cr_2O_3, » » 36,20 Cr_2O_3 } 0,26%

Третій растворъ хромовой кислоты.

21. 1,5609 дали 0,5932 Cr_2O_3, что отвѣч. 38,00% Cr_2O_3 }
22. 1,5714 » 0,5942 Cr_2O_3, » » 37,81 Cr_2O_3 } 0,19%

Работа выполнена въ лабораторіи неорганической химіи проф. Ф. М. Флавицкаго.

Изъ Грозненской лабораторіи Владикавказской желѣзной дороги.

О примѣнимости метода Дюма для опредѣленія азота въ газовыхъ смѣсяхъ.

К. В. Харичкова.

Полный анализъ газовыхъ смѣсей является операціей въ высшей степени сложной въ особенности въ томъ случаѣ, если въ смѣси присутствуютъ нѣсколько индивидуумовъ одного и того же ряда (напр., въ числѣ непредѣльныхъ углеводородовъ находится этиленъ и пропиленъ, а въ числѣ предѣльныхъ метанъ, этанъ и др. гомологи). Во многихъ, однако же, случаяхъ, въ особенности при тех-

ническомъ испытаніи газовъ, требуются болѣе простые методы анализа. Невыработанность послѣднихъ въ особенности ощутительна при рѣшеніи нѣкоторыхъ частныхъ вопросовъ, относящихся къ топочнымъ, генераторнымъ, водяному и нефтяному газамъ, напр., въ случаѣ, если желаютъ только знать количество негорючаго остатка (азота) и не интересуются составомъ углеводородовъ, а также количествомъ окиси углерода и др. газовъ. При обычныхъ пріемахъ изслѣдованія азотъ вычисляется по разности, послѣ эвдіометрическаго опредѣленія кислорода, окиси углерода, этилена съ гомологами и сожиганія водорода и предѣльныхъ углеводородовъ (посредствомъ взрыва или другими способами). Такимъ образомъ, ради опредѣленія количества одной лишь составной части азота приходится дѣлать полный анализъ съ опредѣленіемъ и тѣхъ частей смѣси, которыя для данной цѣли ненужны.

Выработка простого и быстраго способа опредѣленія азота въ газахъ имѣетъ особенно существенное значеніе при анализѣ генераторнаго и смѣшаннаго (Даусоновскаго газа), такъ какъ служитъ главной характеристикой качества послѣднихъ и правильности процесса полученія ихъ.

Мы полагаемъ, что въ этомъ затрудненіи можетъ быть весьма полезенъ методъ Дюма сожиганія въ атмосферѣ углекислоты. Но для газоваго анализа этотъ изящный и въ высшей степени точный методъ требуетъ видоизмѣненія въ зависимости отъ различія условій, принимая во вниманіе, что анализируемое вещество измѣряется не по вѣсу, а по объему, и опредѣленію подлежитъ не химически связанный, а механически примѣшанный азотъ. Первое обстоятельство влечетъ необходимость вести сожиганіе въ короткой трубкѣ и получать углекислоту въ отдѣльномъ приборѣ, лучше всего въ маленькой ретортечкѣ. Стеклянную трубку для сожиганія, въ виду многихъ неудобствъ въ случаяхъ перебрасыванія воды изъ капилляровъ (что неизбѣжно при техническихъ анализахъ, гдѣ газы собираются надъ водой, а также если сода плохо высушена), я замѣнилъ желѣзною, слегка окисленной на внутренней поверхности, наполняемой трубчатой окисью мѣди и снабженной маленькой мѣдной сѣткой. Капиллярныя трубки, соединяющія сожигательную трубку съ одной стороны съ бюреткой, содержащей испытуемый газъ, съ другой—съ приборомъ Шиффа, закрѣпляются на пробкахъ; во избѣжаніе прогоранія этихъ пробокъ, концы сожигательной трубки снабжаются холодильниками, подобными имѣющимся при трубкѣ Дрешмита, служащей для сожиганія метана.

Существенную часть прибора для анализа газовыхъ смѣсей составляетъ, какъ сказано, желѣзная трубка для сожиганія, соединяемая съ приборомъ Шиффа, наполненнымъ ѣдкимъ кали, посредствомъ капиллярной изогнутой трубки. Съ противоположной стороны тоже на пробкѣ закрѣпляется капиллярный тройникъ, одинъ отростокъ котораго при посредствѣ толстостѣнной каучуковой трубки съ зажимомъ соединяется съ бюреткой для газа, другой при посредствѣ такой же трубки — съ ретортой или колбочкой, наполненной двууглекатріевой солью.

Ходъ сожиганія газа по этому способу мало отличается отъ обычнаго способа Дюма для сожиганія твердыхъ тѣлъ. Прежде всего, точно замѣряютъ объемъ газа, подлежащаго изслѣдованію, закрываютъ зажимъ въ трубкѣ, ведущей къ прибору для выдѣленія углекислоты и въ трубкѣ при газовой бюреткѣ, затѣмъ желѣзную трубку раскаливаютъ до-красна. Затѣмъ открываютъ зажимъ отъ прибора для выдѣленія углекислоты и вытѣсняютъ весь воздухъ изъ трубки для сожиганія и капилляровъ углекислотой. Когда это достигнуто, охлаждаютъ реторту съ содой, закрываютъ зажимъ при ней и медленно пропускаютъ черезъ сожигательную трубку испытуемый газъ. Послѣ опоражниванія бюретки закрываютъ зажимъ при ней и снова пропускаютъ углекислоту для вытѣсненія остатковъ газа въ приборъ Шиффа. Дальнѣйшій замѣръ объема несгораемаго остатка (азота) производятъ обычнымъ способомъ.

Послѣ окончанія анализа желателенъ опытъ на полноту сожиганія. Выполняется онъ весьма легко: газъ переводится изъ прибора Шиффа въ бюретку (зажимы закрываются), а затѣмъ вторично пропускается черезъ раскаленную трубку съ окисью мѣди, при чемъ выполняются тѣ же манипуляціи, какъ и въ первомъ случаѣ.

Опытъ показалъ, что весьма полезно передъ сожиганіемъ примѣшивать къ испытуемому газу кислородъ въ количествѣ $^1/_2$ или цѣлаго объема. Чистый кислородъ для этого, конечно, не требуется, а необходимо лишь точно опредѣлить его составъ (разъ навсегда, для цѣлой серіи опытовъ), т. е. главнымъ образомъ содержаніе азота.

Заряженная окисью мѣди сожигательная трубка можетъ служить для цѣлой серіи опытовъ, но послѣ 2—3 сожиганій отработавшую окись мѣди необходимо регенерировать путемъ продувки воздуха при накаливаніи. Возстановленіе мѣдной пробки является излишнимъ, такъ какъ для сохраненія ея достаточно при продувкѣ трубки не накаливать то мѣсто, гдѣ помѣщается пробка.

Далѣе приводимъ примѣры анализа по вышеописанному видоизмѣненному методу Дюма, служившіе одновременно и для провѣрки примѣнимости этого метода.

1. Карбурированный воздухъ [1]) изъ магистрали, питающей лабораторію Владикавказской жел. дороги въ Грозномъ.

Проба этого газа при поглощеніи паровъ бензина спиртомъ, а также изслѣдованная пикнометрическимъ способомъ и по вычисленіи на основаніи удѣльнаго вѣса, показала слѣдующій составъ (въ среднемъ).

Воздуха	81,95%	по объему
Паровъ углеводородовъ .	18,05%	»

Для сожиганія по описанному выше способу взято 50 куб. сант. карбурированнаго воздуха и безъ примѣшиванія кислорода пропущено два раза черезъ желѣзную трубку съ окисью мѣди. Остатокъ газа былъ 32,4 куб. снт. Этому количеству азота соотвѣтствуетъ кислорода 8,5. Слѣдовательно, въ изслѣдуемомъ горючемъ газѣ $8,5 + 32,4 = 40,9 = 81,8\%$ воздуха и $100 - 81,8 = 18,2\%$ паровъ углеводородовъ, что соотвѣтствуетъ дѣйствительности и удовлетворяетъ въ отношеніи точности техническимъ требованіямъ.

2. Горючій газъ изъ морскихъ огней (составъ изложенъ въ статьѣ моей въ 7-мъ выпускѣ Ж. Р. Х. О-ва. Образецъ № 2).

Взято 6 куб. снт. газа и 20 куб снт. кислорода. Въ кислородѣ 5% азота, слѣдовательно 1 куб. снт.

Остатокъ послѣ сожиганія былъ 14,3 куб. снт. За вычетомъ 1 куб. снт. N, содержащагося въ кислородѣ, $13,3 = 22,17\%$. Отдѣльная проба показала содержаніе кислорода на 100 4,9 куб. снт. Этому количеству соотвѣтствуетъ въ пропорціи содержанія въ воздухѣ 18,4%. Слѣдовательно, свободнаго азота $22,17 - 18,4 = 3,77$.

3. Генераторный газъ изъ газоваго завода Владикавказской желѣзной дороги въ Дербентѣ (Дагестанской области [2]).

---

[1]) Карбурированнымъ воздухомъ наз. смѣсь воздуха съ парами легко летучихъ углеводородовъ (бензина) и служащая для замѣны свѣтильнаго газа. Получается при посредствѣ особыхъ приборовъ, карбураторовъ, въ которыхъ струя воздуха поступаетъ навстрѣчу току бензина, распредѣляющагося на большой поверхности древесныхъ стружекъ и под. матеріала, чѣмъ облегчается испареніе и насыщеніе воздуха горючими парами.

[2]) Правильнѣе этотъ газъ называть карбурированнымъ генераторнымъ газомъ, такъ какъ генераторный процессъ происходитъ въ присутствіи нефти, въ особенныхъ печахъ системы кнж. Лазарева. Этимъ газомъ отапливаются и

Взято 100 куб. снт. газа.

При анализѣ по способу Гемпеля найдено:

Кислорода	3,2%	Окиси углерода	17,3%
Углекислоты	2,2	Водорода (поглощеніемъ губч. палладіемъ)	10,1
Этилена (и др. непред. углеводор.)	17,8	Азота (по разности). . . .	50,6

Для провѣрочнаго опыта сожиганіемъ взято 50 куб. снт. газа и 20 кислорода. Послѣ двукратнаго пропусканія черезъ трубку съ окисью мѣди получено остатка 26,5 куб. снт. За вычетомъ 1 куб. снт. азота, заключеннаго въ кислородѣ, объемъ остатка 25,5 = 51%, что весьма близко совпадаетъ съ результатами анализа по способу Гемпеля.

Кромѣ исчисленныхъ примѣровъ, сожиганіе по способу Дюма можетъ оказать важную услугу при анализѣ природнаго газа. Составъ его бываетъ иногда весьма сложенъ, въ особенности въ томъ случаѣ, если въ числѣ предѣльныхъ углеводородовъ содержатся, кромѣ метана, этанъ и его гомологи. Опредѣленіе отдѣльныхъ составныхъ частей бываетъ въ этомъ случаѣ весьма сложнымъ и едва-ли точнымъ, потому что приходится при производствѣ сожиганій посредствомъ взрыва брать очень малые объемы газа и разбавлять ихъ большимъ количествомъ воздуха или кислорода. Между тѣмъ для опредѣленія азота по разности приходится опредѣлять всѣ составныя части газа, не исключая и предѣльныхъ углеводородовъ. Но при техническихъ анализахъ раздѣленіе индивидуальныхъ составныхъ частей въ ряду предѣльныхъ углеводородовъ, относящихся отрицательно къ общеупотребительнымъ при газовомъ анализѣ поглотителямъ, является едва-ли нужнымъ и по крайней мѣрѣ—несовмѣстимо съ общепринятымъ по отношенію къ непредѣльнымъ углеводородамъ обычаемъ характеризовать ихъ такъ сказать «гуртомъ», какъ «тяжелые [1]) углеводороды», поглощаемые бромомъ и дымящей сѣрной кислотой. Столько же основанія выдѣлять и характеризовать предѣльные углеводороды гуртомъ, на основаніи отрицательныхъ признаковъ.

освѣщаются пассажирскій вокзалъ и др. желѣзнодорожныя сооруженія на ст. Дербентъ, а также жилыя дома на той же станціи. Составъ газа въ высшей степени измѣнчивъ.

[1]) Этотъ терминъ едва ли правильный и научный, принимая во вниманіе, что напр., C_3H_8, пропанъ, имѣетъ высшій удѣльный вѣсъ противъ этилена и понятіе тяжелый примѣнимо только для сравненія углеводородовъ съ однимъ числомъ атомовъ углерода.

Но среди этихъ признаковъ исключенiемъ является горючесть этихъ углеводородовъ и сгораемость при соприкосновенiи съ раскаленной окисью мѣди. Такимъ образомъ, возможно послѣ опредѣленiя отдѣльныхъ составныхъ частей газовой смѣси, поглощающихся реагентами (общими прiемами газоваго анализа), сожигать остатокъ (парафины + азотъ) по способу Дюма и, опредѣливши азотъ, вычислить объемъ предѣльныхъ углеводородовъ по разности.

Ниже приводимъ примѣръ анализа по этому способу, выполненнаго надъ газомъ изъ буровой скважины Грозненскихъ нефтяныхъ промысловъ т-ва «Ахвердовъ и К°».

По способу Гемпеля найдено (при опытѣ со 100 куб. снт. газа):

Углекислоты	18%	Окиси углерода	2,2%
Этиленовыхъ и вообще углеводор., поглощаемыхъ дым. сѣрной кис.	4,8 »	Водорода (поглощенiемъ палладiемъ)	4 »
Кислорода	1,4 »		

Къ остатку прибавлено 20 куб. снт. кислорода и вся смѣсь пропущена 2 раза черезъ накаленную трубку по способу Дюма. Предварительное испытанiе показало въ кислородѣ примѣсь 10,3% азота, т. е. въ 20 куб. снт. содержится 2,06 куб. снт. или въ круглыхъ цифрахъ 2,1.

Остатокъ послѣ сожиганiя оказался 9,1; чистый остатокъ 9,1 — — 2,1 = 7% азота. Слѣдовательно, составъ изслѣдованнаго газа слѣдующiй:

Углекислоты	18%	Водорода	4%
Непредѣльныхъ углеводородовъ	4,8 »	Азота	7 »
Кислорода	1,4 »	Предѣльныхъ углеводородовъ (по разности)	62,6 »
Окиси углерода	2,2 »		

Безспорно примѣненiе способа Дюма можетъ внести много упрощенiй въ газовый анализъ, въ особенности же при опредѣленiяхъ для техническихъ цѣлей. При точномъ анализѣ описанный прiемъ весьма пригоденъ въ качествѣ повѣрочнаго опыта для убѣжденiя въ вѣрности опредѣленiя предѣльныхъ углеводородовъ и азота. Этотъ же прiемъ можетъ быть полезенъ при анализахъ атмосфернаго воздуха, въ каковомъ случаѣ трубка должна быть вмѣсто окиси мѣди наполнена возстановленной мѣдью.

Грозный, Терской обл.

ПРОТОКОЛЪ

ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

Р. Ф. Химическаго Общества

10-го апрѣля 1903 г.

Предсѣдательствуетъ Н. Н. Бекетовъ, предсѣдатель Отдѣленія.

Дѣлопроизводитель сообщаетъ — что 19 и 20 мая (н. ст.) литературно-философское общество въ Манчестерѣ (Manchester Literary and Philosophical Society) будетъ праздновать столѣтіе открытія Джономъ Дальтономъ атомистической теоріи, о чемъ оно извѣстило почетнаго предсѣдателя Отдѣленія Д. И. Менделѣева.

По предложенію Совѣта, постановлено послать привѣтственную телеграмму.

Дѣлопроизводитель докладываетъ, что предсѣдателемъ Отдѣленія Н. Н. Бекетовымъ получено отъ М. Г. Кучерова слѣдующее письмо:

Глубокоуважаемый
Николай Николаевичъ!

Позвольте обратиться къ Вамъ, какъ предсѣдателю Химическаго Отдѣленія Р. Ф. Х. Общества, съ покорнѣйшей просьбой передать въ кассу Общества прилагаемые при семъ пятьсотъ руб. Это—сумма, которую я нѣкогда получилъ отъ него въ качествѣ преміи за свои работы въ ряду ацетиленовыхъ углеводородовъ. Навсегда сохраняя изъ нея за собой самое существенное и драгоцѣнное, что заключается во всякой почетной наградѣ—оказанную ею высокую честь, я охотно возвращаю нынѣ весь ея матеріальный составъ для того, чтобы онъ могъ еще разъ сослужить прежнюю свою службу—въ видѣ преміи, на сей разъ Вашего, Николай Николаевичъ, имени, за лучшее въ области чистой химіи изслѣдованіе, имѣющее появиться у насъ въ ближайшемъ будущемъ. Положеніе объ этой преміи: сроки, да и самые размѣры ея—будетъ ли она оставлена въ цѣлости или раздѣлена, и т. под.,—всецѣло предоставляется Вашему усмотрѣнію; я, съ своей стороны, просилъ бы лишь объ одномъ: въ число пунктовъ положенія включить условіе, чтобы на премію Вашего имени могли конкуррировать только молодые начинающіе ученые, профессуры еще не достигшіе.

Примите же съ благосклонностію эту маленькую лепту, какъ посильную дань глубочайшаго уваженія, какое давно уже питаетъ столько же къ Вашей научной дѣятельности, какъ и къ Вашему личному характеру, одинъ изъ многочисленныхъ Вашихъ почитателей.

11 февраля 1903 г. *М. Кучеровъ.*

Письмо это вмѣстѣ съ присланной М. Г. Кучеровымъ суммой было представлено предсѣдателемъ въ Совѣтъ Отдѣленія. Въ засѣданіи 6-го марта Совѣтъ постановилъ передать деньги въ кассу Отдѣленія и просилъ Н. Н. Бекетова выработать положеніе о преміи.

Въ сегодняшнемъ засѣданіи Совѣта Н. Н. Бекетовъ представилъ въ видѣ проекта нижеслѣдующее положеніе, которое не встрѣтило возраженій въ Совѣтѣ и было представлено на утвержденіе Отдѣленія.

«Положеніе о преміи имени Н. Н. Бекетова, установленной профессоромъ М. Г. Кучеровымъ, внесшимъ на этотъ предметъ 500 рублей въ кассу Отдѣленія Химіи Р. Ф. Х. Общества.

1) Означенная премія раздѣляется на двѣ равныя части, по 250 руб. каждая, и присуждается въ ближайшіе два года, т. е. въ 1904 и въ 1905 годахъ въ апрѣлѣ мѣсяцѣ.

2) За два мѣсяца Отдѣленіе избираетъ коммиссію изъ 3-хъ лицъ, непремѣннымъ членомъ которой состоитъ Н. Н. Бекетовъ. Коммиссія представляетъ свое заключеніе къ апрѣльскому засѣданію Отдѣленія Химіи.

3) Преміи подлежатъ изслѣдованія по чистой химіи, произведенныя начинающими молодыми людьми».

Отдѣленіемъ Химіи положеніе это было утверждено, и постановлено выразить М. Г. Кучерову благодарность за сдѣланное имъ пожертвованіе.

Дѣлопроизводитель читаетъ протоколы засѣданій коммиссій по присужденію премій А. М. Бутлерова (малой) и Н. Н. Зинина и А. А. Воскресенскаго, происходившихъ 23-го марта.

«Засѣданіе коммиссіи по присужденію малой преміи имени А. М. Бутлерова.

Присутствуютъ Д. П. Коноваловъ, В. Е. Тищенко, А. Е. Фаворскій, А. А. Яковкинъ. Н. А. Меншуткинъ извѣстилъ, что не можетъ быть на засѣданіи.

Коммиссія по присужденію малой преміи имени А. М. Бутлерова единогласно признала наиболѣе достойными преміи работы В. Я. Курбатова:

1) О зависимости между скрытой теплотой испаренія и плотностью паровъ.

2) О скрытой теплотѣ испаренія ртути.

Подписали: *Д. Коноваловъ*, *А. Яковкинъ*, *Ал. Фаворскій*, *В. Тищенко.*

«Засѣданіе коммиссіи по присужденію преміи имени Н. Н. Зинина и А. А. Воскресенскаго.

Присутствуютъ: Д. П. Коноваловъ, В. Е. Тищенко, А. Е. Фаворскій, А. А. Яковкинъ. Н. А. Меншуткинъ извѣстилъ, что не можетъ быть на засѣданіи.

Е. Е. Вагнеръ сообщилъ телеграммою, что предлагаетъ кандидатомъ на премію Л. А. Чугаева. Въ виду того, что г. Чугаевъ не находится въ числѣ кандидатовъ, предложенныхъ коммиссіею въ засѣданіи 5 декабря 1902 года, коммиссія не нашла возможнымъ обсуждать работы г. Чугаева.

Въ отношеніи же работъ прочихъ кандидатовъ коммиссія, не прійдя къ опредѣленному рѣшенію, предлагаетъ преміи въ этомъ году не присуждать, а, согласно постановленію Отдѣленія отъ 5 ноября 1897 года, присоединить къ капиталу для выдачи второй преміи.

Подписали: *Д. Коноваловъ*, *А. Яковкинъ*, *Ал. Фаворскій*, *В. Тищенко.*

Къ мнѣнію коммиссій присоединился и Н. С. Курнаковъ, не имѣвшій возможности присутствовать на засѣданіи.

Предложеніе коммиссіи по присужденію преміи Н. Н. Зинина и А. А. Воскресенскаго принято Отдѣленіемъ.

Закрытой баллотировкой малая премія имени А. М. Бутлерова единогласно присуждена В. Я. Курбатову.

Закрытой баллотировкой избраны въ члены Общества по Отдѣленію Химіи Аркадій Васильевичъ Волокитинъ, Ѳаддей Феликсовичъ Ротарскій и Борисъ Эрвиновичъ Моритцъ, предложенные въ засѣданіи 6 февраля 1903 года.

Предлагаются въ члены Общества по Отдѣленію Химіи: Анатолій Осиповичъ Немировскій, директоръ Александропольскаго Коммерческаго училища, предлагаютъ В. М. Петріевъ, П. Г. Меликовъ, П. И. Петренко-Критченко; Маркъ Петровичъ Дукельскій, приватъ-доцентъ, предлагаютъ Н. А. Бунге, С. Н. Реформатскій, Л. Л. Лундъ; Ясонъ Павловичъ Мосешвили, кандидатъ, предлагаютъ П. И. Петренко-Критченко, П. Г. Меликовъ, Е. С. Ельчаниновъ; Александръ Николаевичъ Альмедингенъ, преподаватель, предлагаютъ

Н. Н. Соковнинъ, Е. В. Биронъ, А. А. Калачевъ; Александръ Сергѣевичъ Богоявленскій, приватъ-доцентъ, предлагаютъ Г. А. Тамманъ, А. И. Садовскій, Г. В. Хлопинъ.

Въ библіотеку Отдѣленія за мартъ мѣсяцъ поступили слѣдующія книги:

Беренсъ, В. Основанія теоріи лучистой энергіи и біологіи. Кіевъ. 1903.

Библіографическій словарь профессоровъ и преподавателей Императорскаго Юрьевскаго, бывшаго Дерптскаго, университета за сто лѣтъ его существованія (1802—1902). Томъ I, подъ редакціей Г. В. Левитскаго. Юрьевъ. 1902.

Екатеринославское научное общество 1901: май—іюнь, сентябрь—ноябрь и 1902: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7. Екатеринославъ. 1901—1902 гг.

Геологическія изслѣдованія въ золотоносныхъ областяхъ Сибири. Амурско-Приморскій золотоносный районъ. Вып. 3. Енисейскій золотоносный районъ. Вып. 3. С.-Петербургъ. 1902 г.

Журналъ медицинской химіи и органотерапіи 9 № 27—28.

Императорскій Юрьевскій, бывшій Дерптскій, университетъ за сто лѣтъ его существованія (1802—1902). Томъ 1: первый и второй періоды (1802—1865). Историческій очеркъ Е. Пѣтухова. Юрьевъ. 1902 г.

Кальнингъ, И. Комментарій къ 5-му изданію россійской фармакопеи и описаніе лѣкарственныхъ средствъ, не вошедшихъ въ фармакопею. Вып. 1. Москва. 1903.

Курбатовъ, В. О зависимости между скрытой теплотой испаренія и плотностью паровъ. С.-Петербургъ. 1902.

Курбатовъ, В. Изслѣдованіе теплоемкости и скрытыхъ теплотъ испаренія анилина. С.-Петербургъ. 1902 г.

Курбатовъ, В. О скрытой теплотѣ испаренія ртути. С.-Петербургъ. 1902 г.

Курбатовъ, В. Объ измѣненіи теплоемкости органическихъ жидкостей съ температурой. С.-Петербургъ. 1902 г.

Маевскій, И. Практика большого орошенія и орошеніе для переселенческихъ участковъ, крестьянъ и землевладѣльцевъ. Тифлисъ. 1903 г.

Статистическія таблицы и личные списки по Императорскому Юрьевскому, бывшему Дерптскому, университету (1802—1901). Приложеніе къ историческому очерку Е. Пѣтухова. Юрьевъ. 1902 г.

Черникъ, Г. Нѣсколько словъ касательно состава двухъ рѣдкихъ минераловъ, найденныхъ вмѣстѣ въ Батумской области.

Черникъ, Г. Кое-что о фергузонитѣ, найденномъ на Кавказѣ.

Kurbatoff, W. Ueber die Verdampfungswärme des Quecksilbers. Leipzig. 1903.

Longinescu, G. Sur la polymérisation des corps organiques à l'état solide. Jassy. 1903.

Въ этомъ засѣданіи сдѣланы слѣдующія сообщенія:

1) С. С. Салазкинъ отъ своего имени и отъ имени Е. Ф. Ковалевской сообщаетъ—«о конечныхъ продуктахъ желудочнаго перевариванія бѣлковыхъ тѣлъ». Объектомъ для перевариванія служилъ два раза перекристаллизованный оксигемоглобинъ лошадиной крови. Перевариваніе производилось при 37° желудочнымъ сокомъ собакъ, получаемымъ по способу проф. И. Павлова. Кислотность желудочнаго сока была около 0,5°/₀, переваривающая сила, измѣренная по способу Метта, 4—5 мм. Сокъ прибавлялся къ перевариваемому оксигемоглобину отдѣльными порціями, въ 400—600 к. см. каждая, съ промежутками отъ 3 до 5 дней. Выпадающій гематинъ на 3—4 день отфильтровывался, а фильтратъ подвергался дальнѣйшему перевариванію.

	1 опытъ.	2 опытъ.
Оксигемоглобина, считая на сухой остатокъ . .	145 гр.	223 гр.
Продолжительность перевариванія.	57 дней	44 дня
Желудочнаго сока . . .	3890 к. с.	5450 к. см.

По окончаніи перевариванія обѣ порціи соединены вмѣстѣ; HCl удалена сначала PbO, затѣмъ Ag_2O; пропущенъ H_2S; осадки отфильтрованы, фильтратъ токомъ воздуха освобожденъ отъ H_2S и сгущенъ. При стояніи сгущеннаго фильтрата выпали кристаллы тирозина. По удаленіи послѣднихъ жидкость извлечена уксуснымъ эфиромъ; изъ этой вытяжки выдѣлены кристаллы лейцинимида

```
          NH
C4H9CH  /    \  CO
       |      |
CO      \    /  CHC4H9
          NH
```

съ температурой плавленія 265°—267°.

Основной растворъ затѣмъ обработанъ фосфорно-вольфрамовой к., фильтратъ отъ образовавшагося осадка отфильтрованъ, обработанъ на холоду $Ba(OH)_2$, затѣмъ CO_2 и, наконецъ, сгущенъ. Въ неболь-

шой части сильно сгущеннаго фильтрата выпалъ кристаллическій осадокъ, при микроскопическомъ изслѣдованіи его видны характерные шары лейцина. Для фракціонированнаго раздѣленія аминокислотъ примѣненъ способъ Э. Фишера [1]). Перегонка эфировъ аминокислотъ производилась приблизительно при 15 мм. Получено:

1 фр. 40°— 55°— 2,3 гр.
2 фр. 55°—110°—13,4 гр.
3 фр. выше 110°— 2,0 гр.

Изъ 2-й фракціи выдѣленъ лейцинъ.

0,2228 гр. вещества дали CO_2—0,4481; H_2O—0,2011.

Для $C_6H_{13}NO_2$.	Вычислено.	Найдено.
C	54,96%	54,86%
H	9,92%	10,03%

Остальные кристаллы какъ этой, такъ 1 и 3 фр. присоединены къ соотвѣтственнымъ фракціямъ, выдѣленнымъ въ 3 и 4 опытахъ.

	3 опытъ.	4 опытъ.
Оксигемоглобина, считая на сухой остатокъ . .	271 гр.	474 гр.
Продолжительность переваривания	30 дней	37 дней
Желудочнаго сока . . .	7110 к. см.	7020 к. см.

Обѣ порціи соединены вмѣстѣ, нейтрализованы ѣдкимъ баритомъ до еле замѣтной кислой реакціи, сгущены; Ва удаленъ H_2SO_4, фильтратъ осажденъ фосфорно-вольфрамовой к. Фильтратъ затѣмъ обработанъ обычнымъ порядкомъ и сгущенъ; при стояніи выдѣлился осадокъ, состоящій изъ кристалловъ тирозина. По удаленіи этихъ кристалловъ жидкость, въ виду неполноты перваго осажденія, снова обработана фосфорно-вольфрамовой к. При этомъ образовался осадокъ, по свойствамъ своимъ напоминающій фосфорновольфраматъ фенилаланина, поэтому онъ былъ подвергнутъ обработкѣ по Шульце и Винтерштейну [2]) и, дѣйствительно, оказался фенилаланиномъ. Фильтратъ отъ фосфорно-вольфрамоваго осадка, послѣ удаленія фосфорно-вольфрамовой к., подвергнутъ обработкѣ по Э. Фишеру.

1 фр.	до 40°	10,7 гр.
2 фр.	до 75°	11,9 »
3 фр.	до 110°	8,7 »
4 фр.	до 130°	10,2 »
5 фр.	при 130°	8,2 »
6 фр.	до 160°	3,2 »
		52,9 грм.

[1]) Zeit. f. physiol. Chemie. 33, 153 u. ff.

[2]) Zeit. f. physiol. Chemie. 35, 215.

Изъ 1-й фр. выдѣленъ аланинъ.

0,2207 гр. вещества дали CO_2—0,3256 гр., H_2O—0,1556 гр.

Для $C_3H_7NO_2$.	Вычислено.	Найдено.
C	40,45%	40,23%
H	7,86%	7,83%

2 и 3 фр. соединены вмѣстѣ, получены мѣдныя соединенія; послѣднія подвергнуты фракціонированной кристаллизаціи. Изъ труднорастворимыхъ мѣдныхъ соединеній выдѣлена мѣдная соль лейцина.

0,2110 гр. вещества дали CuO—0,0521 гр.

Для $C_{12}H_{24}NO_2$ Cu	Вычислено Cu.	Найдено.
	19,62%	19,71%

Среди легко растворимыхъ мѣдныхъ соединеній, повидимому, находится пирролидинкарбоновая к. (она еще не выдѣлена въ вполнѣ чистомъ видѣ) и аланинъ.

Изъ 4, 5 и 6 фр. по Фишеру [1]) выдѣленъ фенилаланинъ.

0,1957 гр. вещества дали CO_2—0,4686 гр. H_2O—0,1187 гр.

Для $C_9H_{11}NO_2$	Вычислено.	Найдено.
C	65,45%	65,31%
H	6,66%	6,69%

Черезъ сгущенный растворъ соединенныхъ 4, 5 и 6 фракцій пропущенъ сухой хлористоводородный газъ; выпали кристаллы хлоргидрата глутаминовой к.

Фильтратъ освобожденъ отъ HCl кипяченіемъ съ PbO, свинецъ удаленъ затѣмъ H_2S, и изъ окончательнаго фильтрата, по обработкѣ его $Cu(OH)_2$, выдѣлена мѣдная соль аспарагиновой к.

0,2873 гр. вещества дали CO_2—0,2585 гр.; H_2O—0,0675 гр.

Для $CuC_4H_5NO_4$.	Вычислено.	Найдено.
C	24,67%	24,54%
H	2,57%	2,61%

Итакъ, при продолжительномъ перевариваніи гемоглобина или точнѣе глобина желудочнымъ сокомъ, удалось выдѣлить: аланинъ, лейцинъ, фенилаланинъ, глутаминовую к., аспарагиновую к., тирозинъ и, повидимому, пирролидинкарбоновую к.

Этими данными вполнѣ подтверждается взглядъ, высказанный Гоппе-Зейлеромъ на основаніи работъ Н. Н. Любавина и Мёленфельда, что желудочный сокъ способенъ расщеплять бѣлки до кристаллическихъ продуктовъ. Взглядъ этотъ оспаривался Кюне и, бла-

---

[1]) Zeit. f. physiol. Chemie. 36, 273.

годаря авторитету послѣдняго въ химіи пищеваренія, установилось и вошло во всѣ учебники представленіе, что бѣлки желудочнымъ сокомъ расщепляются только до пептоновъ.

Такому же дѣйствію желудочнаго сока подвергался и кристаллическій яичный альбуминъ. Среди продуктовъ перевариванія доказано присутствіе лейцинимида и лейцина. Болѣе подробному изслѣдованію полученные продукты не подвергались, такъ какъ въ виду имѣлась лишь цѣль доказать, что не только глобинъ, но и другіе виды бѣлка даютъ подъ вліяніемъ желудочнаго сока кристаллическіе продукты расщепленія.

2) С. С. Салазкинъ, отъ имени Ѳ. Ф. Ротарскаго, сообщаетъ—«объ антиальбумидѣ въ связи съ вопросомъ объ антигруппѣ бѣлковой частицы». Ученіе о предсуществованіи въ бѣлковой частицѣ двухъ большихъ основныхъ группъ — геми- и антигруппы — покоилось, главнымъ образомъ, на представленіи объ антипептонѣ, получаемомъ изъ желудочнаго пептона, при дѣйствіи на него поджелудочнаго сока, а также на образованіи антиальбумида при соотвѣтственномъ дѣйствіи разведенной H_2SO_4 на бѣлокъ. Съ внѣшней стороны антиальбумидъ обнаруживаетъ извѣстныя черты сходства съ гемипротеиномъ Шютценбергера и парапептономъ Мейснера, а также съ тѣми осадками, которые образуются въ концентрированныхъ растворахъ альбумозы при дѣйствіи на нихъ желудочнаго сока; поэтому Ѳ. Ф. Ротарскій задался цѣлью изучить составъ и продукты расщепленія антиальбумида. Но результатъ, обнаружившійся при первомъ же полученіи его, заставилъ отказаться отъ этой мысли и вызвалъ предположеніе, что антиальбумидъ есть искусственный вторичный продуктъ, результатъ, такъ сказать, лабораторной обработки.

Антиальбумидъ получался два раза изъ кристаллическаго яичнаго альбумина. Послѣдній добывался изъ бѣлка куриныхъ яицъ по Гопкинсу [1]). Дальнѣйшая обработка производилась по Кюне [2]). Для перевариванія продукта, полученнаго изъ бѣлка дѣйствіемъ разведенной H_2SO_4, служилъ естественный желудочный сокъ собакъ. Въ 1-мъ случаѣ изъ 33 гр. кристаллическаго бѣлка, свернутаго жаромъ и отмытаго горячей водой отъ солей, антиальбумида получено около 0,5 гр. Во 2-мъ случаѣ кристаллическій бѣлокъ, добытый изъ бѣлка 100 яицъ, растворенъ въ водѣ и раздѣленъ на

---

[1]) Journ. of Physiol. 25, 306.

[2]) Zeitschr. f. Biologie N. F. 1, 165 u. ff.

двѣ равныя части. Одна часть предварительно свернута кипяченіемъ, другая прямо подвергнута дѣйствію H_2SO_4. Антиальбумида изъ 1-ой порціи получено около 0,5 гр., во второй его не образовалось вовсе. Въ 3-мъ опытѣ бѣлокъ, непосредственно полученный изъ 50 яицъ, свернутъ жаромъ и затѣмъ подвергнутъ дальнѣйшей обработкѣ. Антиальбумида получено около 1 гр. Производить дальнѣйшіе опыты въ этомъ направленіи представлялось совершенно излишнимъ; какъ видно, выходъ антиальбумида крайне незначителенъ, а тамъ, гдѣ бѣлокъ не подвергался предварительному свертыванію жаромъ, антиальбумида вовсе не образуется. Несомнѣнно, что чѣмъ сильнѣе будетъ предварительное денатурированіе, тѣмъ больше будетъ выходъ антиальбумида. Если теперь принять во вниманіе только-что изложенныя данныя на счетъ антиальбумида, а также то, что антипептонъ, какъ это теперь доказано, не химическій индивидуумъ, а смѣсь различныхъ тѣлъ относительно простого состава, если, наконецъ, имѣть въ виду, что бѣлокъ, при подходящихъ условіяхъ, дѣйствіемъ поджелудочнаго сока можетъ быть расщепленъ нацѣло до исчезновенія біуретовой реакціи, то должно придти къ заключенію, что въ настоящее время не имѣется никакихъ основаній говорить о предсуществованіи въ бѣлковой частицѣ анти- и гемигруппы. Ученіе это должно быть совершенно оставлено, какъ не только несоотвѣтствующее, но и противорѣчащее имѣющимся въ этомъ отношеніи экспериментальнымъ даннымъ.

3) Д. П. Коноваловъ сдѣлалъ предварительное сообщеніе—«о соотношеніи между тепловымъ эффектомъ растворенія и измѣненіями упругости пара». Изслѣдованы двѣ пары: дихлоруксусная кислота съ эфиромъ и анилинъ съ амиленомъ. Въ первой парѣ упругость (эфира) сильно понижена, во второй—упругость амилена значительно выше, чѣмъ слѣдуетъ по закону Рауля. Въ первомъ случаѣ наблюдается выдѣленіе тепла при смѣшеніи, во второмъ—поглощеніе тепла. Въ обоихъ случаяхъ тепловой эффектъ съ соотвѣтствующимъ знакомъ возрастаетъ почти симметрично при избыткѣ каждой изъ составныхъ частей раствора. Изслѣдованные растворы въ этомъ отношеніи рѣзко отличаются отъ водныхъ, для которыхъ характерна именно динамическая асимметрія. При раствореніи напр. масляной кислоты въ водѣ наблюдается существенное различіе тепловыхъ эффектовъ въ зависимости отъ того, которая изъ составляющихъ раствора находится въ избыткѣ: при большомъ избыткѣ воды наблюдается выдѣленіе тепла, при избыткѣ кислоты—

поглощеніе тепла. Главное условіе этой асимметріи—неравенство молекулярныхъ объемовъ: комбинаціи малаго объема даютъ нѣкоторый избытокъ положительнаго теплового эффекта. Въ водныхъ растворахъ это, вѣроятно, очень рѣзко. Въ изслѣдованныхъ парахъ соотношеніе наблюдается лишь въ гораздо меньшей степени, такъ какъ молекулярные объемы близки.

4) Д. П. Коноваловъ сдѣлалъ сообщеніе — «объ отношеніи кислотъ къ этиловому эфиру». Методъ изслѣдованія — измѣреніе упругости пара растворовъ эфира и кислотъ. Изслѣдованы кислоты: масляная, изомасляная, монохлоруксусная, дихлоруксусная и трихлоруксусная. Изслѣдованіе выполнено динамическимъ методомъ, описаннымъ докладчикомъ раньше. При комнатной температурѣ (18°) названныя кислоты обладаютъ такой малой летучестью, что опытъ даетъ непосредственно парціальную упругость пара эфира въ этихъ растворахъ. Для масляной и изомасляной кислотъ найдено полное совпаденіе величинъ упругости паровъ въ растворахъ, не содержащихъ избытка кислоты; въ послѣднихъ упругость пара растворовъ нормальной кислоты нѣсколько ниже. Растворы прочихъ изслѣдованныхъ кислотъ даютъ болѣе значительныя пониженія упругости пара, чѣмъ двѣ предыдущія, именно въ такомъ порядкѣ: монохлоруксусная, дихлоруксусная и трихлоруксусная. Растворъ трихлоруксусной и эфира, въ пропорціи частица на частицу, даетъ ничтожную величину упругости пара эфира, не воспламеняется и почти не пахнетъ эфиромъ. Такими же свойствами обладаетъ растворъ дихлоруксусной кислоты при нѣкоторомъ избыткѣ кислоты. Вылитый въ воду растворъ этотъ сначала течетъ въ видѣ масла и лишь медленно, при избыткѣ воды, растворяется, при чемъ присутствіе эфира обнаруживается и запахомъ, и легкой воспламеняемостью полученнаго воднаго раствора. Отношеніе кислотъ къ эфиру вполнѣ соотвѣтствуетъ отношенію ихъ къ водѣ: чѣмъ сильнѣе кислота, тѣмъ яснѣе выражены признаки ея соединенія съ эфиромъ. При частичной пропорціи, однако, и у наиболѣе сильной изъ изслѣдованныхъ кислотъ, трихлоруксусной, соединеніе не полно: эфиръ обладаетъ нѣкоторой, хотя и незначительной, величиной упругости пара. Наблюденные факты представляютъ интересъ въ связи съ вопросомъ о способности кислородныхъ соединеній давать, подобно азоту, соединенія высшаго типа, типа «оксонія», соотвѣтственно типу аммонія. Они даютъ возможность объяснить случай вліянія эфира, какъ растворителя, остававшійся доселѣ загадочнымъ. Эфиръ препятствуетъ соединенію амилена съ кислотами. Эфиръ въ данномъ случаѣ кон-

куррируетъ на равныхъ правахъ съ амиленомъ въ актѣ соединенія съ кислотой. Соединеніе эфира съ кислотами обнаруживается и значительнымъ, въ случаѣ сильныхъ кислотъ, выдѣленіемъ тепла. Не принимая въ разсчетъ этихъ соединеній, можно было признать на основаніи величины упругости пара не только распаденіе двойныхъ частицъ кислотъ, но и дальнѣйшую диссоціацію въ эфирныхъ растворахъ. Между тѣмъ, взявши растворитель болѣе химически индифферентный—бромистый этилъ, мы получаемъ уже совершенно новые результаты. Здѣсь упругости пара совпадаютъ уже, и для кислотъ весьма различной силы (масляная и дихлоруксусная) получаются кривыя, близко отвѣчающія простой линейной зависимости отъ молекулярнаго состава раствора при удвоенномъ вѣсѣ частицы кислоты. Предполагается въ дальнѣйшемъ изслѣдованіи выяснить вліяніе отдѣльныхъ атомовъ и группъ на большую или меньшую устойчивость соединеній въ растворахъ.

5) А. С. Гинзбергъ дѣлаетъ предварительное сообщеніе—«о констатированіи этиленной связи въ аминахъ при помощи марганцевокислыхъ солей».

Почти всѣ амины и вообще производныя гидрогенизированнаго азота, хотя и были бы предѣльными, обезцвѣчиваютъ слабые растворы марганцевыхъ солей подобно непредѣльнымъ углеродистымъ соединеніямъ. Авторомъ было сдѣлано наблюденіе, что, если связать азотъ съ остаткомъ бензолсульфоновой кислоты (дѣйствуя на аминъ хлорангидридомъ бензолсульфоновой кислоты по способу О. Гинзберга [1]), то азотъ какъ бы фиксируется, выводится изъ реакціи окисленія, и соединеніе окисляется уже нормально по правиламъ марганцеваго окисленія [2]).

Испробованы изъ жирныхъ аминовъ: метиламинъ, диметиламинъ, этиламинъ, диэтиламинъ и диизобутиламинъ; изъ ароматическихъ: фениламинъ (анилинъ), метилфениламинъ, этилфениламинъ и дифениламинъ; изъ гетероциклическихъ: пиперидинъ и тетрагидрохинолинъ. Ихъ сульфопроизводныя, въ противоположность самимъ аминамъ, не окисляются $1^0/_0$-нымъ растворомъ марганцевокаліевой соли.

Изъ непредѣльныхъ аминовъ изслѣдованъ аллиламинъ, и его сульфоновое производное окисляется моментально; при этомъ оказывается, что по израсходованіи одного съ четвертью атома кислорода

---

[1]) O. Hinsberg. B. 23, 2962; L. Ann. 265, 178.

[2]) Е. Вагнеръ. Ж. Р. Х. О. 20, 72 и диссертація «Къ реакціи окисленія и т. д.»; A. Baeyer. L. Ann. 245 103 и др.

получается растворъ, замѣтно удерживающій розовое окрашиванie жидкости и пѣны при взбалтываніи.

Такимъ образомъ, авторъ считаетъ, что по его способу получается возможность опредѣлять наличность этиленныхъ связей въ аминахъ, а также и ихъ количество въ частицѣ.

Далѣе авторъ подмѣтилъ, что марганцевокаліевая соль, смоченная водой, растворяется въ уксусноэтиловомъ эфирѣ, образуя растворъ темнофіолетоваго цвѣта, не обезцвѣчивающійся въ теченіе нѣсколькихъ дней. Въ уксусноэтиловомъ растворѣ непредѣльныя углеродистыя соединенія, амины и т. п. соединенія окисляются столь же успѣшно, какъ и въ водѣ, но нѣсколько медленнѣе (отъ 1 до 15 минутъ). Амиды бензолсульфоновой кислоты легко растворимы въ уксусномъ эфирѣ, и не окисляются въ этомъ растворителѣ много часовъ, а даже и дней, если предѣльны; непредѣльные ($CH_2:CH.CH_2.NH.SO_2C_6H_5$) окисляются весьма быстро. Для опыта достаточно нѣсколько сантигр. вещества.

По указанію автора его способъ удобенъ еще и тѣмъ, что, напр., изъ полуграмма амина получается нѣсколько граммовъ амида, идущаго для дальнѣйшаго изслѣдованія; это значительно облегчаетъ изученіе малодоступныхъ производныхъ гидрогенизированнаго азота, алкалоидовъ и продуктовъ ихъ распада.

Изслѣдованіе предполагается распространить на цѣлый рядъ аминовъ, иминовъ, и т. п., при чемъ изучаются какъ промежуточные, такъ и окончательные продукты окисленія.

Работа производится въ лабораторіи Фармацевтической химіи Женскаго Медицинскаго Института.

6) Ж. И. Іоцичъ сообщаетъ—«о дѣйствіи цинка на спиртовый растворъ уксуснокислаго эфира этиловаго эфира трихлоромолочной кислоты. Полученіе этиловаго эфира β-дихлоракриловой кислоты». Реакція дѣйствія цинка на спиртовые растворы α-галоидопроизводныхъ спиртовъ и ихъ уксусныхъ эфировъ на основаніи имѣющихся данныхъ, большой частью уже опубликованныхъ, оказалась общей реакціей для полученія этиленовыхъ и галоидопроизводныхъ этиленовыхъ углеводородовъ. Перемѣна углеводородныхъ радикаловъ на ходъ реакціи не оказываетъ почти никакого дѣйствія. Въ высшей степени интереснымъ являлся вопросъ, какъ отнесутся къ тому же реагенту спиртовые растворы соединеній, заключающихъ въ своемъ составѣ комплексъ CCl_3—$CH(OH)$— или CCl_3—$CH(OOC_2H_3)$—, а вмѣсто углеводороднаго радикала какую-нибудь электроотрицательную

(напр.—$CO_2C_2H_5$,—CN) или электроположительную (напр.—NH_2) группу.

Прежде всего я остановился на уксуснокисломъ эфирѣ этиловаго эфира трихлормолочной кислоты, такъ какъ въ литературѣ уже имѣются нѣкоторыя данныя, на основанiи которыхъ можно было предвидѣть направленiе этой интересной реакцiи. Еще въ 1875 году Пиннеръ и Бишофъ [1]) показали, что при возстановленiи этиловаго эфира трихлормолочной кислоты цинкомъ и соляной кислотой въ присутствiи спирта, получается, между прочимъ, этиловый эфиръ акриловой и β-хлоракриловой кислотъ. Валлахъ [2]), при дѣйствiи цинка и соляной кислоты на спиртовой растворъ хлоралида (эфира трихлорэтилидентрихлормолочной кислоты) получилъ β-моно- и β-дихлоракриловую кислоты. Въ 1901 году Тиле и Сульцбергеръ [3]) при дѣйствiи того же реагента на γ-лактонъ: C_6H_5.CH—CHBr—CH($O_2C_2H_5$)

```
C6H5.CH—CHBr—CH(O2C2H5)
     |           |
     O-----------CO
```

получили съ очень хорошимъ выходомъ непредѣльный лактонъ:

```
C6H5—CH—CH=CH
     |     |
     O-----CO
```

Изъ этихъ литературныхъ данныхъ видно, что, при дѣйствiи цинка на указанныя выше соединенiя, реакцiя протекаетъ совершенно аналогично, какъ и при дѣйствiи того же реагента на галоидопроизводныя спиртовъ, реакцiя возстановленiя почти не имѣетъ мѣста. На основанiи этого a priori можно сказать, что и при дѣйствiи цинка на спиртовой растворъ уксуснокислаго этиловаго эфира трихлоромолочной кислоты главнымъ продуктомъ реакцiи будетъ β-дихлоракриловый эфиръ, что и было подтверждено слѣдующими опытными данными.

Уксуснокислый этиловый эфиръ трихлормолочной кислоты былъ полученъ дѣйствiемъ хлористаго ацетила на этиловый эфиръ трихлормолочной кислоты. Т. к. его 121° — 121,5° при 16 мм. давл., удѣльный вѣсъ при 0°—1,3917, при 20°—1,367. Для реакцiи взято эфира 100 гр., спирта (99,8%) 100 гр. и цинковыхъ стружекъ 30 гр. Реакцiя начинается при 70°, потомъ бурно идетъ безъ всякаго нагрѣванiя и заканчивается въ продолженiе нѣсколькихъ минутъ. Послѣ этого продуктъ реакцiи, промытый водою, подкисленной сла-

---

[1]) Ann. 179, 85.

[2]) Ann. 193, 23.

[3]) Ann. 319, 197.

бой сѣрной кислотой, выдѣлился въ видѣ тяжелаго масла въ количествѣ 50 гр. Оно сначала перегнано подъ уменьшеннымъ давленіемъ, а потомъ при 763 мм. Послѣ трехъ перегонокъ получено:

1. Отъ 100°—105° около 2 гр.
2. » 143°—150° » 4 »
3. » 173°—175° » 28 »

Вещество съ т. к. 173° — 175° при омыленіи ѣдкимъ кали дало β-дихлоракриловую кислоту съ т. пл. 76°—78°, которая, будучи нагрѣта до 120° и потомъ вновь охлаждена, даетъ кристаллы съ т. пл. 62°—64° (что характерно для этой кислоты). На основаніи т. к. (175°), способности при омыленіи давать указанную выше кислоту, а также аналитическихъ данныхъ, мы имѣемъ право признать это вещество за этиловый эфиръ β-дихлоракриловой кислоты. Образованіе его можно выразить слѣдующимъ уравненіемъ:

$$\begin{array}{l} CCl_3 \\ | \\ CHOOC_2H_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + Zn = \begin{array}{l} CCl_2 \\ |\diagdown \\ |\ \ ZnCl \\ CH\ OOC_2H_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CCl_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + Zn{<}^{Cl}_{OOC_2H_3}$$

7) Ж. И. Іоцичъ сообщаетъ—«къ реакціи дѣйствія ацетилена и однозамѣщенныхъ ацетиленовъ на металлоорганическія соединенія магнія и цинка».

a) Полученіе гексин-3-діола-1,4. Какъ было мною раньше показано [1]), дибромдимагнійацетиленъ обладаетъ способностью реагировать съ алдегидами и кетонами, образуя при этомъ соотвѣтствующіе гликолы, двувторичные или двутретичные. Интересно было изучить свойства простѣйшихъ изъ этихъ гликоловъ. Дѣйствіемъ уксуснаго алдегида на дибромдимагнійацетиленъ мною полученъ гексин-3-діолъ-1,4. Образованіе его можно выразить слѣдующимъ уравненіемъ:

$$\begin{array}{l} CMgBr \\ ||| \\ CMgBr \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHO \\ CHO \\ | \\ CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHOMgBr \\ | \\ C\equiv C \\ \quad | \\ \quad CHOMgBr \\ \quad | \\ \quad CH_3 \end{array}$$

$$CH_3—CH(OMgBr)—C\equiv C—CH(OMgBr)—CH_3+2H_2O=$$
$$=CH_3—CH(OH)—C\equiv C—CHOH—CH_3+2MgOHBr$$

[1]) Ж. Р. Х. О. 34, 100 и 34, 240.

Гликолъ представляетъ густую глицеринообразную жидкость, очень легко растворимую въ водѣ, т. к. 116°—116,5° при 9 мм. давл. $d_0^0 = 1,0344$, $d_0^{20} = 1,0210$. Бромъ и іодъ дѣйствуютъ на гликолъ и даютъ продукты присоединенія—кристаллическія вещества, мало растворимыя въ эфирѣ, спиртѣ и еще менѣе въ водѣ и петролейномъ эфирѣ. Анализъ показалъ, что бромъ присоединяется только одной молекулой.

8) Ж. И. Іоцичъ сообщаетъ—«дѣйствіе аллилена на магнійбромистый этилъ». Изслѣдованные мною энантилиденъ и фенилацетиленъ, какъ было мною указано [1]), обладаютъ способностью реагировать съ металлоорганическими соединеніями цинка и магнія и даютъ соотвѣтствующія металлоорганическія соединенія, заключающія въ себѣ ацетиленовую связь. Интересно было изучить дѣйствіе простѣйшаго изъ однозамѣщенныхъ ацетиленовыхъ углеводородовъ—аллилена.

Съ этой цѣлью аллиленъ былъ полученъ обыкновеннымъ способомъ—дѣйствіемъ спиртового ѣдкаго кали на бромистый пропиленъ. Прежде всего аллиленъ былъ изученъ по отношенію къ магнійбромистому этилу.

При пропусканіи аллилена въ эфирный растворъ указаннаго магнійорганическаго соединенія, происходитъ сначала раствореніе его, а черезъ нѣкоторое время начинается реакція: на мѣсто этильнаго радикала вступаетъ аллиленъ, отдавая ему одинъ атомъ водорода, что можно представить слѣдующимъ уравненіемъ:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2MgBr \end{array} + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ ||| \\ CH \end{array} = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ ||| \\ CMgBr \end{array} + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

При этой реакціи магнійбромаллиленъ получается въ соединеніи съ эфиромъ. Это двойное соединеніе представляетъ изъ себя очень густую, глицеринообразную жидкость, сравнительно мало растворимую въ эфирѣ, изъ котораго при стояніи выдѣляется въ очень красивыхъ, крупныхъ, доходящихъ до 2-хъ сант. длины, кристаллахъ. Магнійбромаллиленъ реагируетъ съ угольнымъ ангидридомъ аналогично магнійбромфенилацетилену и дибромдимагнійацетилену и даетъ соотвѣтствующую соль метилацетиленкарбоновой кислоты:

---

[1]) Ж. Р. Х. О 34, 100 и 34, 240.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ ||| \\ CMgBr \end{array} + CO_2 = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ ||| \\ C \\ | \\ COOMgBr \end{array};$$

$$2\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ ||| \\ C \\ | \\ COOMgBr \end{array} + H_2SO_4 = 2\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ ||| \\ C \\ | \\ COOH \end{array} + Mg_2SO_4 + 2HBr$$

Полученная такимъ образомъ кислота, кипитъ при 99°—100° при 18 мм. давл. и плавится при 77°—78°. Она довольно хорошо возгоняется и съ бромомъ даетъ (при электрическомъ освѣщеніи) только дибромкротоновую кислоту съ т. пл. 96°—97°.

С. А. Толкачевъ сообщаетъ:

9) Отъ имени П. Г. Меликова и П. В. Казанецкаго—«надніобіевая кислота». Результатами изслѣдованія являются слѣдующіе выводы:

1) Надніобіевая кислота находится въ состояніи гидрозола и гидрогела.

2) Гидрозолъ медленно разлагается съ выдѣленіемъ кислорода. Разложеніе идетъ энергичнѣе подъ вліяніемъ контакта.

3) Гидрозолъ отъ дѣйствія крѣпкой сѣрной кислоты не образуетъ свободной перекиси водорода.

10) Отъ имени Н. А. Орлова—«о нѣкоторыхъ основныхъ соляхъ четырехатомнаго урана». Подвергая дѣйствію свѣта растворъ $UO_2 Cl_2$ въ смѣси двухъ частей эфира съ одной частью спирта, авторъ получилъ соединеніе $UCl_4 . 2UO_2 . 13H_2O$, которое послѣ новаго осажденія эфиромъ и высушиванія надъ H_2SO_4 даетъ $UCl_4 . 2UO_2 . H_2O$. Послѣ сушенія при 100° получается $UCl_4 . 4UO_2$. Съ растворомъ щавелевоаммоніевой соли получена основная соль $U(C_2 O_4)_2 . 2UO_2$.

11) Отъ имени М. Л. Гуревича—«вліяніе щелочей на скорость проявленія органическихъ проявителей». Въ настоящей работѣ устанавливается опредѣленная зависимость между щелочами и органическими проявителями и выясняется, что количественныя соотношенія между отдѣльными частями проявителя должны удовлетворять точнымъ условіямъ:

1) максимумъ скорости проявленія соотвѣтствуетъ тому количеству щелочи, которое необходимо для замѣщенія водорода гидроксильныхъ группъ металломъ по реакціи между щелочью и органическимъ проявителемъ. Такимъ образомъ, является возможность опредѣлить максимумъ скорости проявленія изъ химическаго уравненія и, наоборотъ, по скорости проявленія судить о реакціи, идущей между щелочью и органическимъ проявителемъ во время процесса проявленія;

2) роль щелочей играютъ также растворимые въ водѣ амины какъ жирнаго, такъ и ароматическаго ряда, при чемъ и въ этомъ случаѣ наблюдается, что максимумъ скорости проявленія соотвѣтствуетъ соотношенію, выражающему реакцію присоединенія;

3) концентрація раствора проявителя приблизительно обратно пропорціональна скорости проявленія;

4) при одной и той-же концентраціи проявителя изученіе скорости проявленія для различныхъ щелочей приводитъ автора къ выводамъ, что NaHO является наиболѣе сильною щелочью, чѣмъ KHO; наоборотъ, K_2CO_3 сильнѣе способствуетъ проявленію, чѣмъ Na_2CO_3; Na_3PO_4 — слабая щелочь; амины — вообще сильныя щелочи;

5) при одной и той-же концентраціи щелочи сравненіе различныхъ проявителей приводитъ къ заключенію, что орто-соединенія сильнѣе проявляютъ, чѣмъ пара-соединенія; введеніе въ проявитель карбоксильной группы понижаетъ скорость проявленія; наоборотъ, введеніе амидогруппы увеличиваетъ ее; введеніе спиртовой группы не вліяетъ на скорость проявленія; введеніе галоида въ проявитель при однѣхъ щелочахъ повышаетъ скорость проявленія, при другихъ понижаетъ; введеніе сульфогруппы ослабляетъ силу проявителя.

Выводы эти отчасти подтверждаютъ, отчасти дополняютъ соотношенія, къ которымъ пришли нѣкоторые авторы на основаніи другихъ методовъ изслѣдованія.

12) Отъ имени А. Г. Клдіашвили — «къ характеристикѣ кетонныхъ реакцій». Изслѣдованіе автора даетъ новый матеріалъ, подтверждающій правило о повышенной реакціонной способности циклическихъ соединеній.

Попытка приложить это правило къ солямъ кетонокислотъ пока не привела къ опредѣленнымъ результатамъ.

13) Отъ имени Н. Д. Зелинскаго — «о превращеніи углеводородовъ нефти въ новый рядъ алкоголей циклическаго строенія».

Хлоридъ $C_6H_{11}Cl$ [1]) съ температурой кипѣнія 142°—143°, полученный охлореніемъ бензина 80°—82°, былъ введенъ въ реакцію съ магніемъ, эфиромъ и окисью метилена (три-окись метилена). Безъ присутствія слѣдовъ іода реакція не идетъ даже при нагрѣваніи эквивалентныхъ количествъ названныхъ реагентовъ. По введеніи же самыхъ незначительныхъ количествъ іода взаимодѣйствіе скоро начинается и протекаетъ далѣе съ большой интенсивностью, согласно уравненію:

$$C_6H_{11}Cl + Mg + CH_2O + \text{эфиръ} = C_6H_{11}—CH_2—OMgCl + \text{эфиръ}.$$

Разложеніемъ водой металлоорганическаго соединенія полученъ алкоголь состава $C_6H_{11}—CH_2.OH$, гексагидробензиловый спиртъ, съ температурой кипѣнія около 80° при 15 мм. и 181°—183° при обыкновенномъ давленіи. Выходы вполнѣ удовлетворительны. Вещество это обладаетъ пріятнымъ, ароматическимъ запахомъ; его удѣльный вѣсъ $d^{18°}_{4°} = 0,9163$. Тѣло это мнѣ необходимо было имѣть для перехода къ алдегиду $C_6H_{11}—C{\scriptstyle\begin{matrix}/\!\!/O\\ \diagdown H\end{matrix}}$ циклическаго строенія, синтезъ котораго, исходя изъ синтетическихъ циклическихъ углеводородовъ, представляетъ большія трудности.

Такимъ образомъ, и въ только-что описанной реакціи химическій характеръ іода, какъ катализатора, вполнѣ опредѣляется. Іодистые алкилы, какъ извѣстно (Гриньяръ), вступаютъ въ эту реакцію безъ предварительнаго прибавленія іода, но не потому ли это происходитъ, что во всѣхъ органическихъ іодидахъ можно признать присутствіе слѣдовъ свободнаго іода или іодистоводородной кислоты?

14) Отъ имени Н. Д. Зелинскаго и В. В. Челинцева — «данныя о новыхъ оптически дѣятельныхъ углеводородахъ циклическаго характера». (Дополненіе къ прежней работѣ [2]).

1-метил-3-норм. пропил-циклопентанъ—C_9H_{18}; т. к. 146°—148° (главная часть 147°) при 760 мм.; $d^{17°,5}_{4°} = 0,7725$; $[\alpha]_D = +3,10°$.

1-метил-3-норм. пропил-циклогексанъ—$C_{10}H_{20}$; т. к. 169°—170° при 749 мм.; $d^{16°}_{4°} = 0,7946$; $[\alpha]_D = -3,33$.

1-метил-3-изопропил-циклогексанъ—$C_{10}H_{20}$; т. к. 166°—167° при 744 мм.; $d^{20°}_{4°} = 0,7985$; $[\alpha]_D = -3,84°$.

---

[1]) 50 гр. этого хлорида получены мною отъ С. Н. Наумова, которому выражаю свою благодарность.

[2]) Ж. Р. Х. О. 34, 245.

15) Отъ. имени И. В. Егорова — «о дѣйствіи азотноватой окиси на кротоновоэтиловый эфиръ, кротоновую, изокротоновую и метакриловую кислоты».

При дѣйствіи N_2O_4 на кротоновоэтиловый эфиръ полученъ продуктъ, состоящій изъ смѣси продуктовъ присоединенія N_2O_4 и элементовъ HNO_3 къ кротоновому эфиру. При дѣйствіи N_2O_4 на кротоновую кислоту получена нитрооксимасляная кислота, дающая кристаллическое ацетильное производное. При дѣйствіи N_2O_4 на изокротоновую кислоту получена та же самая, что и изъ кротоновой кислоты, нитрооксимасляная кислота. При возстановленіи всѣхъ вышеуказанныхъ продуктовъ получается одна и та же α-амидо-β-оксимасляная кислота.

При дѣйствіи азотноватой окиси на метакриловую кислоту полученъ продуктъ, состоящій изъ смѣси продуктовъ присоединенія N_2O_4 и элементовъ HNO_3 къ метакриловой кислотѣ. При возстановленіи этого продукта получена α-окси-β-амидометилпропіоновая кислота.

16) Отъ имени Л. Байдаковскаго — «Синтезъ пара-анизилоксипиваливовой кислоты». При дѣйствіи цинка на смѣсь анисоваго алдегида и α-бромизомаслянаго эфира получается эфиръ пара-анизилоксипиваливовой кислоты. Эфиръ кристаллизуется въ видѣ тонкихъ иглъ съ т. пл. 71°. Обмыливаніемъ эфира получается оксикислота, т. пл. 110°—111°. Приготовлены слѣдующія соли оксикислоты: калія—кристаллизуется съ одной частицей воды; натрія—съ 4-мя част.; барія—также съ 4-мя част. воды. Кромѣ того получены соли кальція, магнія, цинка, желѣза, свинца, ртути, мѣди и серебра. Всѣ соли, кромѣ желѣзной, хорошо кристаллизуются, желѣзная же образуетъ хлопчатый осадокъ. Всѣ соли легко растворяются въ горячей водѣ и очень трудно въ холодной.

При перегонкѣ оксикислоты съ сѣрной кислотой получается метиловый эфиръ изобутенилфенола, т. к. его 234°—235°, углекислота, вода, анисовая и изомасляная кислоты. Тѣ же продукты образуются при перегонкѣ оксикислоты съ соляной кислотой, при нагрѣваніи до 100° въ запаянныхъ трубкахъ съ 50%-ной сѣрной кислотой, съ соляной и іодистоводородной кислотами и при нагрѣваніи до 180° съ 50%-ной сѣрной кислотой. При нагрѣваніи же до 180° съ іодистоводородной кислотой образуются изобутенилфенолъ, т. к. 236°, іодистый метилъ, вода, углекислота, анисовая и изомасляная кислоты; эти же продукты образуются при нагрѣваніи оксикислоты до 110° съ іодистоводородной кислотой, чѣмъ и воспользовались для

опредѣленія (CH_3O—). Упомянутыми реакціями распаденія и устанавливается формула строенія оксикислоты:

$$(CH_3O)C_6H_4CH(OH)C(CH_3)_2COOH.$$

При окисленіи оксикислоты 1%-нымъ и 5% растворомъ $KMnO_4$ получается неизмѣненная оксикислота, анисовая и изомасляная кислоты.

Предполагая, что оксикислота есть смѣсь двухъ изомеровъ, приготовили стрихнинную соль ея и подвергли медленной кристаллизаціи. Получены кристаллы двухъ формъ: звѣздообразные съ т. пл. 90° и призматическіе—190°. Опредѣленіемъ азота и эквивалента кислотъ, выдѣленныхъ изъ этихъ солей, доказано, что и тѣ и другіе кристаллы суть стрихнинныя соли анизилоксипиваливовой кислоты. Выдѣленныя кислоты плавятся при 130°. Изслѣдованіе ихъ продолжается.

17) Отъ имени А. П. Сабанѣева и Е. В. Раковскаго—«о циклическихъ изонитрилахъ и ихъ производныхъ» (статья пятая). Авторы описываютъ способъ полученія и свойства дитіооксанила $S_2.C_2.N.C_6H_5$. При отнятіи отъ него сѣры съ помощью мѣди изъ него полученъ диціаностильбенъ, нитрилъ дифенилмалеиновой кислоты, плавящійся при 157°, и при обмыливаніи послѣдняго ангидридъ дифенилмалеиновой кислоты съ т. пл. 154°, по уравненіямъ:

$$\begin{array}{l} SC \diagdown \\ \;| \quad \rangle NC_6H_5 \\ SC \diagup \end{array} - S_2 = \begin{array}{l} C \diagdown \\ ||| \quad \rangle NC_6H_5; \\ C \diagup \end{array} \quad \begin{array}{l} C \diagdown \\ ||| \quad \rangle NC_6H_5 \\ C \diagup \end{array} = C_6H_5C \begin{array}{l} \diagup N \\ \quad \| \\ \diagdown\!\diagdown C \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5-\underbrace{C=C=N} \\ C_6H_5-\underbrace{C=C=N} \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5-C-CN \\ \qquad\quad \| \\ C_6H_5-C-CN \end{array} \quad \text{и т. д.}$$

18) Отъ имени Ф. Ф. Селиванова—«о новой хлористоводородной соли анилина». Въ виду появленія статьи А. Вернера [1]) объ «ненормальныхъ» аммонійныхъ соляхъ и въ виду того, что я по состоянію моего здоровья не могу скоро вернуться къ лабораторнымъ занятіямъ, я принужденъ описать нижеслѣдующіе опыты въ неоконченномъ видѣ.

При дѣйствіи хлористыхъ третичныхъ бутила и амила на анилинъ получаются игольчатые кристаллы анилиновой соли, которая содержитъ болѣе анилина, чѣмъ обыкновенная соль $C_6H_5NH_2.HCl$.

Эту новую соль легче всего получить изъ раствора анилина въ водномъ растворѣ хлористоводородной его соли при испареніи надъ

[1]) Alf. Werner Ber. Ber. 36, 147.

известью. При этомъ получаются длинныя, безцвѣтныя иглы состава $2C_6H_5NH_2.HCl$. Полученіе этой соли такъ просто, что совершенно непонятно, почему она была неизвѣстна до сихъ поръ. Та же соль получается изъ спиртового и другихъ растворовъ при большомъ избыткѣ анилина. Изъ смѣси 2 частей анилина и 1 ч. хлористоводородной его соли кристаллизуется только соль $2C_6H_5NH_2 . HCl$.

Эта соль легко растворяется въ водѣ. При разбавленіи раствора, анилинъ не выдѣляется. На воздухѣ и надъ сѣрной кислотой соль вывѣтривается очень легко, и въ остаткѣ получается тонкій порошокъ обыкновенной хлористоводородной соли анилина. Эфиръ и подобные ему растворители вызываютъ подобное же разложеніе. При нагрѣваніи и на холоду въ пустотѣ улетучивается не только анилинъ, но отчасти и его соль.

Соли другихъ кислотъ (HBr; HJ; HNO_3, H_2SO_4 и $C_2H_2O_4$) не даютъ съ анилиномъ «ненормальныхъ» солей. При этомъ въ тѣхъ же условіяхъ кристаллизуются обыкновенныя соли. Сѣрнокислая соль кристаллизуется при этомъ очень длинными и узкими лентами.

Изъ другихъ ароматическихъ аминовъ были изслѣдованы: толуидины, дифениламинъ, метил- и диметиланилины. «Ненормальныхъ» солей этихъ аминовъ получить не удалось.

Были сдѣланы опыты для полученія «ненормальныхъ» солей съ двумя основаніями. Изъ смѣси пара-толуидина и анилиновой соли была получена только соль пара-толуидина. Изъ анилиновой соли и ацетамида были получены легкоплавкіе кристаллы, которые еще не получены въ достаточно чистомъ видѣ.

Въ будущемъ я предполагаю изслѣдовать способность солей ароматическихъ аминовъ образовать «ненормальныя соли» и другія двойныя соединенія. Имѣю въ виду изслѣдовать подробнѣе свойства растворовъ аминовъ въ растворахъ ихъ солей.

Вышеприведенные опыты указываютъ, что образованіе «ненормальныхъ» солей явленіе не простое. Особенно непонятнымъ является то обстоятельство, что не образуется ненормальной іодистоводородной соли анилина, когда въ жирномъ ряду эти соли легко образуются (Рудневъ). Если образованіе такихъ солей происходитъ при дѣйствіи такъ называемыхъ «дополнительныхъ» или «побочныхъ» сродствъ, то эти послѣднія нельзя считать чѣмъ либо постояннымъ. Они появляются только при опредѣленныхъ условіяхъ.

19) Отъ имени А. Е. Арбузова—«о соединеніяхъ полугалоидныхъ солей мѣди съ эфирами фосфористой кислоты». При дѣйствіи полугалоидныхъ солей мѣди на фенильный эфиръ фосфористой кис-

лоты ($P(OC_6H_5)_3$) авторомъ получены въ чистомъ видѣ слѣдующія соединенія:

1) $CuCl.P(OC_6H_5)_3$. При нагрѣваніи въ открытой колбѣ до 150°—160° $P(OC_6H_5)_3$ и $CuCl$ частица на частицу.

2) $CuCl.2P(OC_6H_5)_3$. При нагрѣваніи $CuCl$ съ избыткомъ $P(OC_6H_5)_3$ или присоединеніемъ 1 частицы $P(OC_6H_5)_3$ къ $CuCl.P(OC_6H_5)_3$.

3) $CuBr.P(OC_6H_5)_3$. При нагрѣваніи до 120° $CuBr$ и $P(OC_6H_5)_3$ частица на частицу.

4) $CuBr.2P(OC_6H_5)_3$. При нагрѣваніи $CuBr$ съ избыткомъ $P(OC_6H_5)_3$ или присоединеніемъ 1 частицы $P(OC_6H_5)_3$ къ $CuBr.P(OC_6H_5)_3$.

5) $CuJ.2P(OC_6H_5)_3$. При нагрѣваніи до 90° одной частицы CuJ и двухъ частицъ $P(OC_6H_5)_3$. Соединеніе частицы на частицу не получается.

Всѣ соединенія хорошо растворимы въ хлороформѣ, бромистомъ этилѣ. Изъ безводнаго эфира кристаллизуются въ прекрасно образованныхъ, большихъ, безцвѣтныхъ кристаллахъ, имѣющихъ видъ ромбическихъ таблицъ.

Кромѣ вышеописанныхъ соединеній авторомъ получены, но еще не выдѣлены въ чистомъ видѣ, соединенія $CuFl$ и $CuCN$ съ $P(OC_6H_5)_3$.

Предварительные опыты полученія полугалоидныхъ солей мѣди съ эфирами фосфористой кислоты, содержащими жирные радикалы, дали отрицательный результатъ.

Въ хлорангидридахъ эфирныхъ кислотъ фосфористой кислоты $CuCl$ растворяется съ выдѣленіемъ тепла. Получено въ чистомъ видѣ соединеніе $CuCl.3P(OC_2H_5)Cl_2$.

Далѣе авторомъ получены соединенія $CuCl$ съ PCl_3 и $CuBr$ съ PBr_3 при смѣшеніи въ частичныхъ количествахъ $CuCl$ съ PCl_3 и $CuBr$ съ PBr_3. При реакціи выдѣляется значительное количество тепла. Соединенія представляютъ порошки, первый бѣлаго, второй желтаго цвѣта. Растворить ихъ ни въ чемъ не удалось.

При дѣйствіи на $CuCl.PCl_3$ и $CuBr.PBr_3$ феноломъ получены $CuCl.P(OC_6H_5)_3$ и $CuBr.P(OC_6H_5)_3$.

Сама фосфористая кислота не соединяется съ $CuCl$ и др.

На основаніи полученнаго опытнаго матеріала, авторъ предполагаетъ, что описанныя соединенія образуются на счетъ сродствъ фосфора.

Изслѣдованіе будетъ продолжаться, при чемъ авторъ желаетъ оставить за собой право изучить дѣйствіе полугалоидныхъ солей мѣди, какъ на полные, такъ и кислые эфиры фосфористой и фосфорной кислотъ.

20) Отъ имени Л. А. Чугаева—«нѣсколько словъ о борнилѣнѣ». Въ недавно появившейся статьѣ своей [1]) И. Л. Кондаковъ приходитъ къ заключенію, что борниленъ, приготовленный по моему методу изъ *l*-борнеола, неоднороденъ и содержитъ примѣсь камфена.

Авторъ основывается при этомъ на слѣдующихъ двухъ наблюденіяхъ: во-первыхъ, борниленъ съ уксусной кислотой и $ZnCl_2$ даетъ нѣкоторое количество ацетата (какое не указано). Во-вторыхъ, присоединеніе HCl ведетъ къ образованію гидрохлорида, повидимому неоднороднаго (въ петролейно-эфирномъ растворѣ реакція, кромѣ того, не идетъ до конца).

Мнѣ кажется, что заключенія Кондакова не вытекаютъ изъ этихъ фактовъ съ достаточной убѣдительностью, и именно по слѣдующимъ причинамъ: во-первыхъ, реакціи, идущія въ присутствіи $ZnCl_2$, какъ это можно считать прочно установленнымъ, сопровождаются изомеризаціей, и потому этерификаціи борнилена можетъ предшествовать частичный переходъ его въ камфенъ. Во-вторыхъ, полученіе смѣшаннаго хлоргидрата также нисколько недоказательно, ибо 1) HCl можетъ присоединяться по двумъ направленіямъ и 2) во время присоединенія можетъ имѣть мѣсто изомеризація.

Въ виду всего этого я полагаю, что говорить о существованіи изомеризаціи при разложеніи ксантогеновыхъ эфировъ пока преждевременно.

Въ частности для борнилена, приготовленнаго по моему способу, Е. Е. Вагнеръ нашелъ, что изъ него при окисленіи перманганатомъ въ теоретическихъ количествахъ получается камфорная кислота. Съ фактической стороны я могу добавить къ исторіи борнилена два новыхъ наблюденія.

Изъ праваго борнеольнаго эфира $C_{10}H_{17}OCSSCH_3$, полученнаго, какъ мною въ свое время было указано, изъ *d*-камфоры, я приготовилъ еще не описанный лѣвовращающій борниленъ, антиподъ праваго $[\alpha]_D = -12{,}61$ (въ толуолѣ $C = 20{,}22$) т. пл. 103°. Вращеніе, какъ и слѣдовало ожидать, обратное относительно исходнаго борнеола.

Съ другой стороны, для характеристики ксантогеноваго метода интересно слѣдующее наблюденіе. При дѣйствіи HNO_2 на борниламинъ не получается и слѣдовъ борнилена. Зато образуется жидкій углеводородъ съ т. к. около 160°, сильно дѣятельный и выдѣляющій при охлажденіи кристаллы камфена. Главный продуктъ этой интересной реакціи, изслѣдованіе которой продолжается, предста-

---

[1]) Journ. prakt. Chemie N. F. 67, 280.

вляетъ кристаллическій алкоголь, повидимому не тождественный ни съ борнеоломъ, ни съ изоборнеоломъ.

Пока для меня интересно отмѣтить, что и при этой реакціи, идущей въ кислой средѣ, образованіе углеводорода въ противоположность разложенію ксантогеновыхъ эфировъ, протекаетъ нормально.

21) Отъ имени студента И. Дингильштедта — «изслѣдованіе нѣкоторыхъ сортовъ камскаго льна». Авторъ изслѣдовалъ 10 образцовъ камскаго льна, для характеристики которыхъ опредѣлены: количество гигроскопической воды, целлюлёзы, жирныхъ и воскоподобныхъ веществъ и золы.

ОПЕЧАТКА.

Заглавіе статьи В. Бородовскаго (выпускъ 2, стр. 128) должно быть: «О зависимости скорости кристаллизаціи отъ температуры у веществъ съ незначительною скоростью кристаллизаціи».

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскихъ Высшихъ Женскихъ Курсовъ.

Объ упругости пара брома въ растворахъ бромистоводородной кислоты.

Н. П. Рихтеръ-Ржевской.

Вопросъ объ упругости пара раствора является особенно интереснымъ вслѣдствіе того, что «измѣненіе упругости пара служитъ характеристикой взаимодѣйствія веществъ».

Это положеніе, установленное впервые Д. Коноваловымъ [1]), легло въ основаніе всѣхъ послѣдующихъ изслѣдованій въ этой области. Такъ напримѣръ, въ статьѣ объ отношеніи амміака къ солямъ въ водномъ растворѣ, Д. Коноваловъ [2]) предполагаетъ образованіе опредѣленныхъ химическихъ соединеній амміака съ нѣкоторыми солями тяжелыхъ металловъ на основаніи сильнаго пониженія упругости пара амміака въ растворахъ этихъ солей.

Въ настоящее время, благодаря обильному накопленію фактическаго матеріала, всю совокупность измѣненій упругости пара растворовъ можно разбить на двѣ независимыя группы: во первыхъ, растворовъ веществъ, химически индифферентныхъ; измѣненіе упругости пара подчиняется здѣсь закону Рауля и графическое изображеніе этой зависимости упругости отъ $^0/_0$ содержанія даетъ прямую, конечныя точки которой соотвѣтствуютъ упругостямъ смѣшиваемыхъ веществъ въ ихъ чистомъ видѣ.

---

[1]) Коноваловъ. Объ упругости пара раствора. Ж. Р. Х. О. *1884*.

[2]) Онъ же. Ж. Р. Х. О. *1899*, 910, 985.

Во вторыхъ: растворы веществъ, химически не индифферентныхъ; соотвѣтствующія кривыя или выпуклы, или вогнуты относительно теоретической кривой Рауля, иначе говоря, вещества, входящія въ растворъ, или являются ассоціированными, или же вступаютъ въ химическое взаимодѣйствіе.

Укажемъ хотя бы на Завидскаго [1]), высказывающаго мнѣніе, что единственными факторами, обусловливающими все разнообразіе кривыхъ упругостей пара бинарныхъ растворовъ, можно считать ассоціацію и химическое взаимодѣйствіе тѣлъ.

Въ виду этого, желая изучить отношеніе брома къ бромистоводородной кислотѣ, и было предпринято изслѣдованіе измѣненія упругости пара брома въ растворахъ его въ бромистоводородной кислотѣ различной концентраціи.

Методъ наблюденія.

Опредѣленіе упругости пара производилось «динамическимъ» путемъ, впервые предложеннымъ Дойеромъ [2]) и употребляемымъ и дополняемымъ затѣмъ Вокеромъ [3]), Виллемъ и Бредигомъ [4]) и Коноваловымъ [5]).

Изслѣдуемый растворъ брома помѣщался въ шариковый аппаратъ съ 12 шариками, который соединялся съ одной стороны съ приборомъ для полученія тока воздуха, съ другой — съ приборомъ Вилля и Варентраппа для поглощенія улетающаго брома растворомъ іодистаго калія. При соединеніи этой части аппарата нельзя было воспользоваться весьма удобнымъ ртутнымъ замыкателемъ Коновалова (т. к. бромъ дѣйствуетъ на ртуть) и пришлось ограничиться непосредственнымъ ихъ соединеніемъ; концы трубокъ вставлялись другъ въ друга и стѣнки ихъ пришлифовывались, поверхъ нихъ надѣвался толстый черный каучукъ.

Приборъ укрѣплялся на свинцовой пластинкѣ и опускался въ термостатъ, поддерживаемый при температурѣ 30° (29,9°), помощью регулятора и воздушной мѣшалки Оствальда. Термометръ раздѣленъ на $^1/_5$ градуса и свѣренъ съ нормальнымъ термометромъ Физической лабораторіи Академіи Наукъ. Пропускаемый черезъ растворъ воздухъ вытѣснялся изъ сосуда, погруженнаго въ другую

[1]) Zawidsky. Zeit. ph. Ch. *1900*.

[2]) Doyer. Zeit. f. ph. Ch. 6.

[3]) Walker.—Zeit. f. ph. Ch. 2, 602.

[4]) Will u. Bredig. Berl. Ber. 22, 1084.

[5]) Коноваловъ, l. c.

ванну, водой, вытекавшей изъ Маріоттова сосуда, взвѣшиваніемъ котораго до и послѣ опыта опредѣлялся объемъ пропущеннаго воздуха.

Во время опыта давленіе внутри прибора поддерживалось постояннымъ. Жидкости въ шариковый аппаратъ наливалось столько, чтобы соединительныя трубочки на половину лишь были закрыты ею, тогда проходящій токъ воздуха хорошо взбалтываетъ жидкость и составъ раствора остается болѣе постояннымъ. Уносимый бромъ поглощается растворомъ іодистаго калія и количество его опредѣляется титрованіемъ іода растворомъ сѣрноватистонатріевой соли. Титръ послѣдняго устанавливается по сублимированному іоду и отношеніе между растворами іода въ іодистомъ каліи и сѣрноватистонатріевой соли провѣрялся отъ времени до времени. Индикаторомъ служилъ свѣже приготовленный крахмальный клейстеръ.

Опредѣленіе $^0/_0$ состава изслѣдуемаго раствора производилось такъ: стеклянный шарикъ съ двумя капиллярными трубочками наполнялся изслѣдуемымъ растворомъ, помощью аспиратора, взвѣшивался и количество брома, содержащагося въ растворѣ, опредѣлялось титрованіемъ.

Вещества, взятыя для опытовъ, предварительно очищались. Бромъ отъ Кальбаума взбалтывался и настаивался съ растворомъ чистаго бромистаго калія (для удаленія хлора), промывался водой, сушился крѣпкой сѣрной кислотой и перегонялся изъ реторты съ припаяннымъ холодильникомъ [1]).

Анализъ полученнаго препарата далъ слѣдующія цифры: отвѣшено брома 0,3560 гр., получено путемъ титрованія 0,3548, т. е, на 0,34$^0/_0$ меньше.

Упругость пара чистаго брома, на основаніи нѣсколькихъ опредѣленій, получена равной 254 мм. при 30°, что достаточно совпадаетъ съ величиной, опредѣленной путемъ интерполированія изъ данныхъ опытовъ Рамзая и Юнга [2]). Такъ, при 34,4° упругость пара брома равна 315 мм., а при 28,55°—251 мм. Интерполированная для 30° величина равна 254—255 мм.

Бромистоводородная кислота отъ Кальбаума, вновь перегнанная, кипитъ при 124,5°—125° и 765 мм., соотвѣтствуетъ гидрату съ пятью частицами воды. Анализъ далъ $HBr\,4{,}98\,H_2O$. По даннымъ Роско [3]), Топсо [4]), пятиводный гидратъ кипитъ при 126° и

---

[1]) Ramsay a. Young. Journ. chem. Soc. 49. Потылицынъ. Ж. Р. Х. О. 8, стр. 197.

[2]) Ramsay a. Young. l. c.

[3]) Roscoe. Lieb. An. 116, 214.

[4]) Topsoe. Br. *1870*, 400.

*

760 мм. и обладаетъ удѣльнымъ вѣсомъ 1,48. Упругость пара бромистаго водорода этого гидрата, по сдѣланному опредѣленію, крайне мала и потому пренебрегается во всѣхъ дальнѣйшихъ разсчетахъ. Болѣе слабые растворы бромистоводородной кислоты получались простымъ разбавленіемъ водой, въ разсчетѣ, чтобы составъ раствора соотвѣтствовалъ формуламъ HBr съ семью и десятью частями воды.

Вычисленіе искомой упругости производилось по слѣдующей формулѣ:

$$H = \frac{B + b}{1 + \dfrac{(B + b).V}{\dfrac{760}{\gamma}.(1 + \alpha t).x}}, \quad \text{гдѣ}$$

H—искомая упругость въ мм. ртутнаго столба.

B—давленіе атмосферы.

b—показаніе водяного манометра, перечисленное на ртуть.

V—объемъ прошедшаго черезъ аппаратъ воздуха.

γ—вѣсъ литра паровъ брома при 0° и 760 мм.

$1 + \alpha t$—биномъ расширенія воздуха для ряда температуръ (изъ таблицъ Ландольта).

x—количество брома (въ граммахъ), поглощеннаго іодистымъ каліемъ.

О степени пригодности описаннаго метода можно судить по слѣдующимъ примѣрамъ. Подъ рубрикой I и II два параллельныхъ опыта съ тѣмъ же растворомъ.

Растворъ брома въ $HBr5H_2O$. Температура термостата 29,9°. Температура ванны съ сосудомъ для воздуха 18°. Продолжительность опыта 30—40 минутъ.

80,8% растворъ брома.

I.	II.
$V = 326$ куб. с.	$V = 404{,}5$ куб. с.
$B = 752{,}1$	$B = 752{,}1$
$b = 0{,}45$	$b = 0{,}41$.
$x = 0{,}990243$ гр.	$x = 1{,}218086$.
$H = 236{,}8$	$H = 235{,}4$.

88,09% растворъ брома.

I.	II.
$V = 332$ куб. с.	$V = 401$ куб. с.
$B = 769{,}1$	$B = 769{,}1$.
$b = 0{,}3$.	$b = 0{,}25$
$x = 1{,}07634$ гр.	$x = 1{,}31014$ гр.
$H = 248$.	$H = 248{,}5$.

Величины упругости въ параллельныхъ опытахъ даютъ незначительныя отклоненія въ обѣ стороны, что можно приписать необходимымъ ошибкамъ опыта.

Опыты производились съ растворами брома въ 5, 7 и 10-водномъ гидратахъ бромистоводородной кислоты. Полученныя данныя помѣщены въ слѣдующихъ таблицахъ. Величины упругости выражены въ мм. ртутнаго столба и представляютъ изъ себя среднюю величину изъ двухъ послѣдовательныхъ опытовъ.

Растворъ брома въ $HBr5H_2O$.

$T = 30°$.

№	% Br.	*H*—упругость брома.
1	96,7	253,4
2	87,99	248,5
3	88	248,5
4	85,1	246,1
5	84,5	243,3
6	80,8	236,8
7	72,5	200,05
8	65,8	166,2
9	53,03	108,7
10	40,94	64,84
11	29,4	39,34
12	17,8	20,6
13	9,85	10,37

Растворъ брома въ $HBr7H_2O$.

$T = 30°$.

№	% Br.	*H*—упругость Br.
1	81,51	249,4
2	78,2	246
3	76,72	238
4	69,07	207
5	61,77	173,1
6	52,46	130,2
7	42,2	82
8	33	52,9

Растворъ брома въ $HBr10H_2O$.

$T = 30°$.

№	% Br.	H — упругость Br.
1	95,12	252,9
2	92,12	251,8
3	70,5	252
4	60,65	248,9
5	59,6	239,0
6	59,09	233,3
7	56	217,4
8	49	172,2
9	36,98	96,95
10	30	63
11	20,9	40,56

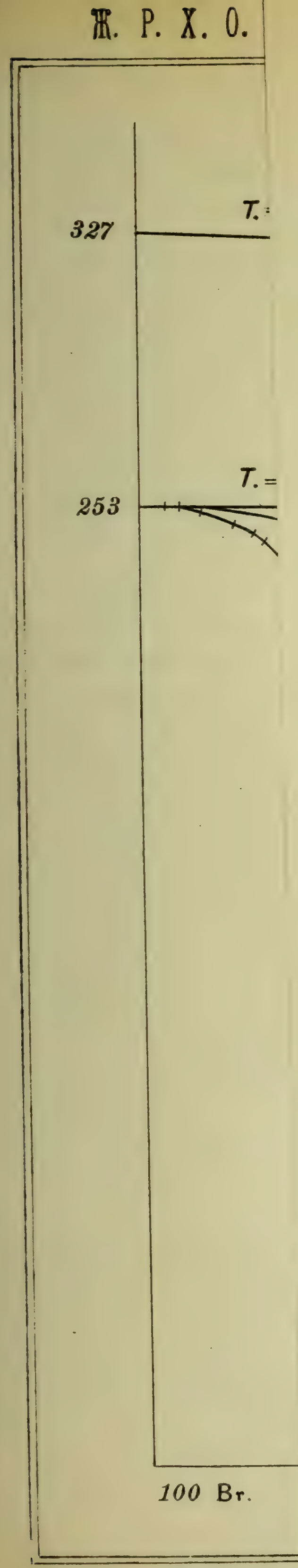
Изображенныя графически—причемъ на оси абсциссъ откладываются величины % содержанія брома въ растворѣ, а по ординатамъ соотвѣтствующія упругости пара,—приведенныя опытныя данныя даютъ довольно ясную картину явленія (см. таблицу II).

Ни одна изъ кривыхъ, представляющихъ измѣненіе упругости пара брома въ зависимости отъ концентраціи его, не подходитъ къ теоретической прямой Рауля.

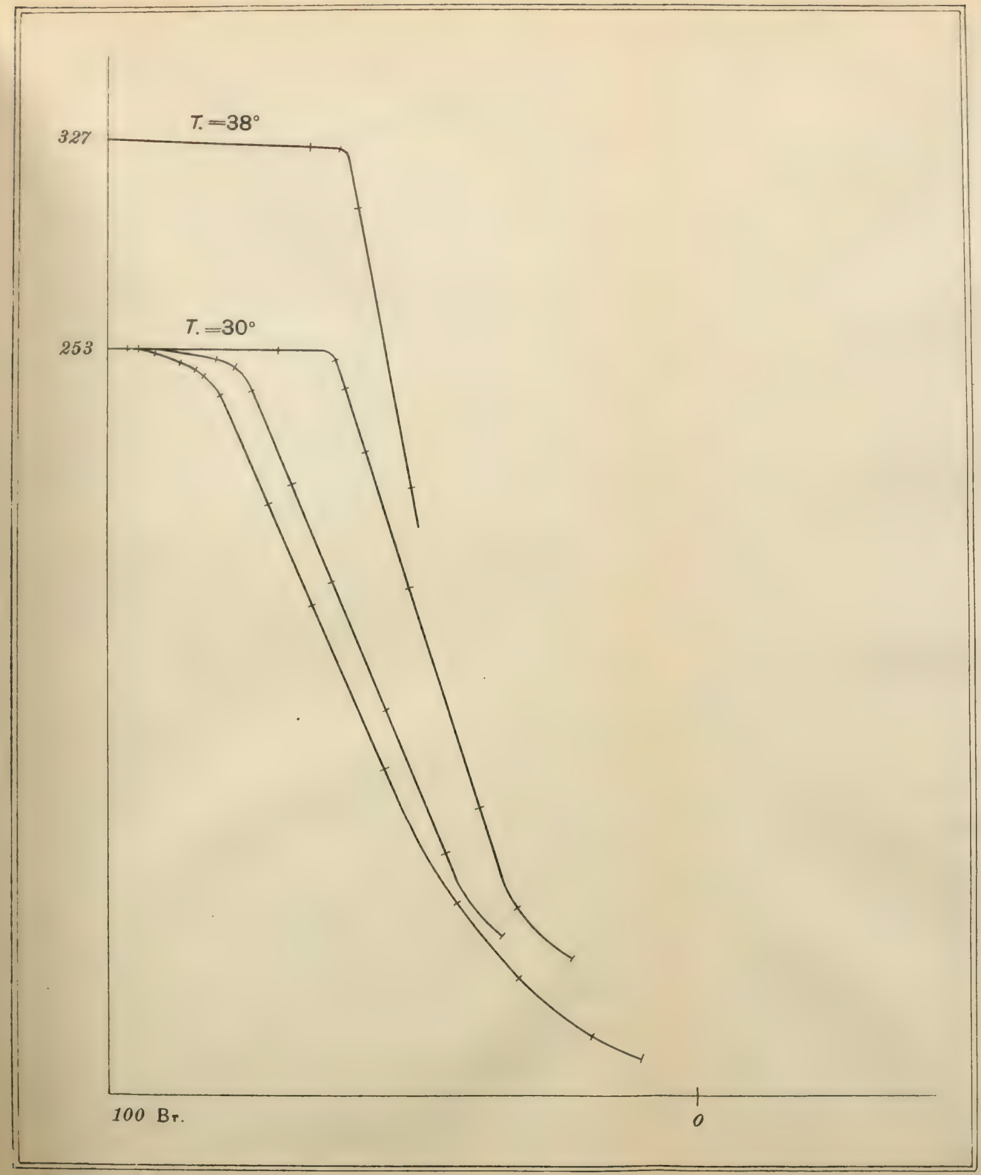
Кривая упругости брома въ пятиводномъ гидратѣ бромистоводородной кислоты даетъ при небольшомъ % содержаніи HBr (до 10%) довольно крутой подъемъ надъ теоретической прямой. Депрессія ничтожна: съ 254 мм. упругость падаетъ на 250 мм. при 10% HBr. При дальнѣйшемъ увеличеніи % содержанія бромистоводородной кислоты кривая изъ выпуклой переходитъ въ вогнутую. Эта вторая половина кривой указываетъ на происходящее химическое взаимодѣйствіе, начало же, соотвѣтствующее незначительной депрессіи, указываетъ не только на отсутствіе этого взаимодѣйствія, но, быть можетъ, и не на вполнѣ полное раствореніе. Вмѣсто двухъ фазъ: жидкой и газообразной можно предполагать три: двѣ жидкихъ и одну газообразную.

Кривая упругости пара брома въ семиводномъ гидратѣ бромистоводородной кислоты подобна первой, но, соотвѣтственно съ разбавленіемъ кислоты, нѣсколько рѣзче выражаетъ происходящее явленіе. Такъ, здѣсь не наблюдается замѣтной депрессіи уже вплоть до 18% содержанія HBr (254 мм.—250 мм.).

Наконецъ, кривая упругости брома въ $HBr10H_2O$ показываетъ,



Къ статьѣ Н. П. К



Къ статьѣ Н. П. Рихтеръ-Ржевской.

Автолит. Ф. Кремера, Спб.

что депрессіи почти не наблюдается уже до 35% содержанія бромистоводородной кислоты. Здѣсь ясно видно колѣно, образуемое кривой, соотвѣтствующее переходу отъ предполагаемыхъ трехъ фазъ къ двумъ, т. е. отъ смѣси къ полному раствору.

Очевидно, разбавляя дальше бромистоводородную кислоту, вводя все большее и большее количество воды, мы стали бы отодвигать предѣлъ полнаго растворенія брома,—выражающійся въ депрессіи,—все дальше и дальше, пока бы не дошли до насыщеннаго раствора брома въ водѣ (3% при 30°).

Наоборотъ, пойдя отъ пятиводнаго гидрата бромистоводородной кислоты въ другую сторону, къ болѣе крѣпкимъ кислотамъ, мы должны встрѣтиться съ обратнымъ явленіемъ: предѣлъ однородности раствора будетъ приближаться.

Опытъ съ гидратомъ $HBr3,2H_2O$ далъ значительную депрессію уже для 7% содержанія бромистоводородной кислоты (H=240 мм.).

Итакъ, опытныя данныя наводятъ на предположеніе неоднородности раствора брома въ бромистоводородной кислотѣ, т. е. на присутствіе второй жидкой фазы, а именно жидкаго брома; избыточный бромъ, не вошедшій въ растворъ, находится въ видѣ тонкой эмульсіи, ибо простымъ глазомъ ни капель, ни раздѣленія на слои незамѣтно. Если это предположеніе вѣрно, то, подвергнувъ эту смѣсь (состоящую изъ частицъ чистаго брома и частицъ раствора брома въ бромистоводородной кислотѣ), дѣйствію центробѣжной силы, мы отдѣлимъ болѣе тяжелыя частицы брома къ периферіи круга вращенія, если онѣ дѣйствительно находятся въ свободномъ состояніи.

Опытъ произведенъ слѣдующимъ образомъ: растворъ брома въ 10-ти водномъ гидратѣ бромистоводородной кислоты опредѣленнаго % содержанія наливается въ толстостѣнную трубку (длиной 12 сант. діаметра 2,3 сант.) съ пришлифованной пробкой и притертымъ краномъ посрединѣ ея. Въ кранѣ сдѣлано возможно большое отверстіе, чтобы сообщеніе между частями трубки было какъ можно лучше. Приборчикъ укрѣплялся особымъ зажимомъ въ центрофугѣ Герберта (для опредѣленія % содержанія жира въ молокѣ), состоящей изъ металлическаго диска, надѣтаго на вертикальной оси и приводимаго въ быстрое вращательное движеніе. Минутъ черезъ 20 вращеніе прекращалось и кранъ, раздѣляющій трубку, быстро закрывался. Затѣмъ производился анализъ раствора верхней и нижней части трубки.

Полученные результаты для 75% раствора брома въ $HBr.5H_2O$, въ которомъ депрессіи нѣтъ, слѣдующіе: время верченія 20 минутъ,

температура 17°; подъ буквою *A*—помѣщенъ растворъ верхняго слоя, т. е. ближе къ центру вращенія; подъ буквой *B* нижній слой, т. е. дальше отъ центра вращенія.

A.	B.
1) опытъ далъ 65,77% Br.	1) 76,71% Br.
2) » » 65,37% »	2) 76,22% »

Время 40 минутъ; температ. + 17°.

A.	B.
1) 65,56% Br.	1) 76,78% Br.

Для 54% содержанія брома въ растворѣ, гдѣ наблюдается полное раствореніе (депрессія значительна), имѣемъ:

Время 20 минутъ; $t + 17°$.

A.	B.
1) опытъ далъ 53,97% Br.	1) 53,90%
2) » » 53,85% »	2) 53,89%

Эти данныя свидѣтельствуютъ, что растворъ данной концентраціи дѣйствительно вполнѣ однороденъ, ибо % содержаніе брома въ верхнемъ и нижнемъ слоѣ отличаются другъ отъ друга величинами, не превышающими ошибки опыта. Напротивъ, опыты съ 75% растворомъ брома ясно показываютъ неоднородность. Слои верхній и нижній отличаются на 10% относительно содержанія брома. Слѣдовательно бромъ дѣйствительно находился въ избыткѣ, свободныя частицы его являются какъ бы взвѣшенными среди остального раствора, образуя третью фазу, присутствіе которой и обусловливаетъ незначительную депрессію упругости пара брома.

Подтвержденіемъ того, что колѣно кривой упругости соотвѣтствуетъ наступленію полной растворимости брома, можетъ служить слѣдующее соображеніе.

Какъ извѣстно, растворимость брома уменьшается съ повышеніемъ температуры (Розебомъ, Яковкинъ), а потому предѣлъ однородности, выражающійся въ наблюдаемомъ колѣнѣ кривой, долженъ наступить позднѣе, т. е. при большемъ % содержаніи бромистоводородной кислоты.

Опытъ подтверждаетъ это.

Упругость чистаго брома для 38,4° равняется 327 мм.

Упругость пара брома въ растворѣ съ $HBr10H_2O$ слѣдующая:

% содержаніе брома.	*H*—наблюд. упругость.
65%	323,5 мм.
60%	323,0 »
57%	301 »
48%	207 »

При 30° точка изгиба была приблизительно при 65°/₀ содержанія брома, а при 38,4°—около 60°/₀ содержанія брома.

Приведенные опыты, какъ кажется, позволяютъ сдѣлать слѣдующія заключенія:

1) Растворы брома въ бромистоводородной кислотѣ до извѣстнаго °/₀ содержанія не являются однородными, а представляютъ эмульсію, на что указываетъ незначительность депрессіи (горизонтальный участокъ кривой) и анализъ слоевъ.

2) Предѣлъ однородности удаляется по мѣрѣ разбавленія кислоты, благодаря уменьшенію растворимости брома.

2) Съ наступленіемъ полнаго растворенія брома кривыя упругости дѣлаются вогнутыми къ оси абсциссъ, что и указываетъ на происходящее химическое взаимодѣйствіе между бромомъ и бромистоводородной кислотой.

Работа произведена въ Химической Лабораторіи Спб. Высшихъ Женскихъ Курсовъ по предложенію и подъ руководствомъ проф. А. А. Яковкина. Считаю долгомъ выразить ему здѣсь свою искреннюю благодарность.

Декабрь 1902.

Изъ химической лабораторіи Михайловской Артиллерійской Академіи.

Къ вопросу о разложеніи этиловаго спирта подъ вліяніемъ различныхъ катализаторовъ.

Вл. Ипатьева.

Во 2-й и 3-й книжкахъ «Журнала практической химіи» (Journal für praktische Chemie) за *1903* годъ (стр. 49) напечатана работа Рихарда Эренфельда объ «разложеніи этиловаго алкоголя въ присутствіи угля, алюминія и магнія при высокихъ температурахъ»; эта работа была сдѣлана въ лабораторіи проф. І. Габермана въ Брюннѣ.

Въ этой работѣ авторъ совсѣмъ не упоминаетъ о цѣломъ рядѣ моихъ изслѣдованій, напечатанныхъ за 1901 и 1902 годы въ Berichte d. d. chem. Gesellschaft, гдѣ подробно выясняется вопросъ о различныхъ направленіяхъ разложенія алкоголей подъ вліяніемъ различныхъ катализаторовъ. Кромѣ того, въ моихъ опубликованныхъ изслѣдованіяхъ вполнѣ установлено, какое вліяніе оказываетъ

температура на характеръ получающихся продуктовъ. Во всѣхъ моихъ опытахъ температура опредѣлялась точно по пирометру Лешателье, а не приблизительно, какъ это имѣло мѣсто въ опытахъ Эренфельда. Изъ моихъ изслѣдованій вытекаетъ, что возможно двоякое разложеніе алкоголей: алдегидное

$$1.\ C_2H_5OH = CH_3COH + H_2$$
$$2.\ CH_3COH = CH_4 + CO$$

и этиленовое:

$$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$$

При алдегидномъ разложеніи (контактъ—цинкъ, желѣзо) если температура была велика, образующійся алдегидъ разлагается далѣе на окись углерода и метанъ.

Этиленовое разложеніе алкоголей (контактъ графитовая масса, а теперь опыты показали, что это разложеніе производитъ прокаленный глиноземъ) даетъ возможность удобно и хорошо получать съ громаднымъ выходомъ чистые этиленовые углеводороды.

Наконецъ въ апрѣльскомъ засѣданіи Русскаго Физико-Химическаго Общества въ 1902 году мною были доложены работы о разложеніи алкоголей подъ вліяніемъ катализатора порошкообразнаго алюминія.

Протоколы этихъ засѣданій помѣщаются въ Chemiker Zeitung. Изъ сдѣланныхъ мною опытовъ по разложенію алкоголей подъ вліяніемъ порошкообразнаго алюминія я приведу только нѣкоторые опыты разложенія этиловаго спирта, надѣясь въ ближайшемъ будущемъ подробно изложить и остальные. При пропусканіи паровъ этиловаго спирта черезъ стеклянную трубку, въ которой находится порошкообразный алюминій, наблюдается особаго рода пирогенетическое контактное разложеніе. Кромѣ уксуснаго алдегида и этилена, было обнаружено также образованіе и диэтиленоваго углеводорода—дивинила $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ въ замѣтныхъ количествахъ.

Для отдѣленія его отъ этилена полученные при разложеніи газы пропускались въ бромъ; образующійся бромюръ подвергался перегонкѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ, при чемъ главная его масса состояла изъ бромистаго этилена. Оставшееся масло, послѣ отгонки бромистаго этилена, тотчасъ застыло въ кристаллическую массу. Послѣ кристаллизаціи изъ горячаго спирта кристаллы обнаружили постоянную т. пл. 115° — 116° и ихъ анализъ показалъ, что они отвѣчаютъ тетрабромиду дивинила $CH_2Br{-}CHBr{-}CHBr{-}CH_2Br$.

0,5949 гр. вещества дали 1,1822 гр. AgBr, откуда вычисляется 0,5030 гр. брома или 84,55%; теорія для $C_4H_6Br_4$ требуетъ 85,10%.

Изъ 90 гр. тетрабромида дивинила при дѣйствіи цинковой пыли и спирта былъ полученъ углеводородъ, который, будучи пропущенъ въ уксуснокислый растворъ бромистаго водорода, далъ непредѣльный бромюръ съ т. к. 102° — 107° и анализъ котораго приводитъ къ формулѣ C_4H_7Br.

0,7958 гр. вещества дали 1,10585 гр. AgBr, откуда вычисляется 59,13% брома а теорія для C_4H_7Br требуетъ 59,26%.

Этотъ бромюръ имѣетъ непредѣльную природу, потому что присоединяетъ бромъ и обезцвѣчиваетъ минеральный хамелеонъ. Въ настоящее время представляется интереснымъ выяснить, имѣетъ ли углеводородъ C_4H_6, полученный при дѣйствіи цинковой пыли на тетрабромидъ дивинила, строеніе дивинила, или ему присуща другая структурная формула. Съ другой стороны, если получаемый углеводородъ изъ тетрабромида дивинила при дѣйствіи цинковой пыли есть дивинилъ, то является крайне интереснымъ выяснить, почему къ нему присоединяется только одна частица бромистаго водорода и въ какомъ направленіи происходитъ присоединеніе къ нему элементовъ бромистаго водорода.

Чтобы показать характеръ разложенія этиловаго спирта, приведемъ слѣдующіе опыты.

136 гр. этиловаго абсолютнаго спирта пропущены черезъ стеклянную трубку съ порошкообразнымъ алюминіемъ при темп. 580°—600° въ теченіе 50 минутъ. Во время разложенія выдѣляется большое количество газовъ, которые пропускались въ бромъ. Изъ продуктовъ реакціи выдѣлено около 9 гр. уксуснаго алдегида и 85 гр. бромюровъ. Изъ этого количества бромюровъ было выдѣлено около 8 гр. тетрабромида съ т. пл. 115° — 116°. Анализъ выдѣляющихся газовъ далъ слѣдующіе результаты:

C_nH_{2n}	CO_2	CO	CH_4	H_2
44,8%	0,9%	3,5%	6,3%	43,5%

Въ другомъ опытѣ 86 гр. абсолютнаго этиловаго спирта пропущены черезъ трубку съ алюминіемъ при 660°—680° въ теченіе 25 минутъ. Получено около 9 гр. уксуснаго алдегида, а выдѣляющіеся газы при пропусканіи черезъ бромъ дали 58 гр. бромюровъ, изъ которыхъ было выдѣлено около 5 гр. тетрабромида дивинила. Анализъ газовъ былъ слѣдующій:

C_nH_{2n}	CO_2	CO	CH_4	H_2
29,1%	0,6%	13,3%	10,6%	46,2%.

Какъ видно, температура оказываетъ большое вліяніе на составъ газовъ.

Для разъясненія хода разложенія алкоголя въ присутствіи алюминія были сдѣланы опыты разложенія этилена и воды въ присутствіи порошкообразнаго алюминія. Оказывается, что пары воды при 600°—620° не разлагаются порошкообразнымъ алюминіемъ, этиленъ же при этой температурѣ разлагается съ выдѣленіемъ водорода, угля и метана.

Разъясненія хода разложенія алкоголей въ присутствіи катализатора порошкообразнаго алюминія будутъ даны послѣ окончанія опыта съ другими алкоголями, которые также даютъ при своемъ разложеніи различные непредѣльные углеводороды.

5-го марта 1903 года.

Изъ химической лабораторіи Михайловской Артиллерійской Академіи.

Присоединеніе галоидоводородныхъ кислотъ въ уксуснокисломъ растворѣ къ этиленовымъ углеводородамъ.

Вл. Ипатьева и Б. Огоновскаго.

Порядокъ присоединенія галоидоводородныхъ кислотъ къ этиленовымъ углеводородамъ подчиняется, какъ извѣстно, правилу В. В. Марковникова, по которому галоидъ становится къ наименѣе гидрогенизированному углероду. Такая правильность присоединенія элементовъ галоидоводородныхъ кислотъ къ непредѣльнымъ углеводородамъ наблюдается всегда въ тѣхъ случаяхъ, когда галоидоводородныя кислоты находятся въ газообразномъ состояніи или въ водныхъ растворахъ.

Изучая отношеніе изобутилена, получаемаго пирогенетическимъ контактнымъ разложеніемъ изобутиловаго спирта, къ бромистому водороду, находящемуся въ водномъ и уксуснокисломъ растворахъ, было замѣчено, что въ обоихъ случаяхъ получаются различные продукты реакціи: при присоединеніи бромистаго водорода въ водномъ растворѣ къ полученному контактнымъ способомъ изобутилену получается только третичный бромистый изобутилъ, который всегда кипѣлъ 72°—74° и при обработкѣ двойнымъ по вѣсу количествомъ воды въ колбѣ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ въ теченіе 30—40 минутъ весь растворяется съ образованіемъ

третичнаго спирта, триметилкарбинола и съ выдѣленіемъ отчасти изобутилена.

При пропусканіи того же самого изобутилена въ уксуснокислый растворъ бромистаго водорода было замѣчено, что получающійся бромюръ кипитъ въ предѣлахъ 72°—91° и при нагрѣваніи съ двойнымъ количествомъ воды въ колбѣ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ не растворяется нацѣло, а оставляетъ нерастворяющійся въ водѣ бромюръ, количество котораго, однако, колеблется въ различныхъ опытахъ. Сначала образованіе такого нерастворимаго бромюра при пропусканіи изобутилена, полученнаго контактнымъ способомъ, въ уксуснокислый растворъ бромистаго водорода, давало поводъ предполагать, что къ изобутилену подмѣшанъ псевдобутиленъ, который, присоединяя элементы бромистаго водорода, долженъ былъ бы дать вторичный бромистый бутилъ, неспособный растворяться при нагрѣваніи съ водой

$$CH_3 - CH = CH - CH_3 + HBr = CH_3 - CH_2 - CHBr - CH_3$$

Такое толкованіе находило себѣ оправданіе въ томъ, что изобутиленъ, получаемый по способу Лебеля и Грина [1]), при дѣйствіи хлористаго цинка на изобутиловый алкоголь, содержитъ всегда псевдобутиленъ, и кромѣ того, также и нормальный бутиленъ, какъ это было показано А. Е. Фаворскимъ [2]) и К. Дебу. Можно было предполагать, что и изобутиленъ, полученный контактнымъ разложеніемъ изобутиловаго спирта при катализаторѣ массы графитоваго тигля или глинозема Al_2O_3, точно также состоитъ изъ изобутилена и псевдобутилена.

Но слѣдующій опытъ заставлялъ осторожно относиться къ подобнымъ сопоставленіямъ и требовалъ болѣе строгой провѣрки относительно выясненія получающагося нерастворимаго въ водѣ бромюра. Опытъ показалъ, что при пропусканіи третичнаго бутиловаго спирта черезъ раскаленную стеклянную трубку, въ которой находился прокаленный глиноземъ, происходитъ очень легко (это было сообщено ранѣе) и при довольно низкой температурѣ образованіе изобутилена почти въ теоретическомъ количествѣ.

Такой изобутиленъ долженъ быть чистымъ и не содержать изомеровъ, такъ какъ выдѣленіе воды изъ него можетъ совершаться только по одному направленію. Однако, такой изобутиленъ при пропуска-

---

[1]) Bull. soc. chim. 29, 306.

[2]) Ж. Р. Х. О. 22.

ніи въ уксуснокислый растворъ бромистаго водорода далъ точно также нерастворяющійся при нагрѣваніи съ водой бромюръ.

Тогда было рѣшено изслѣдовать присоединеніе бромистаго водорода въ уксуснокисломъ растворѣ къ изобутилену, завѣдомо чистому, получающемуся по способу А. М. Бутлерова разложеніемъ первичнаго іодистаго изобутила $\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH-CH_2J$ спиртовой щелочью.

Для реакціи былъ взятъ іодистый первичный изобутилъ съ т. к. 119°—120°. Изобутиленъ изъ газометра проводился въ стклянку съ избыткомъ уксуснокислаго раствора бромистаго водорода, тщательно охлажденную ледяной водой. Поглощеніе идетъ очень быстро, и по окончаніи пропусканія газа, сосудъ закрываютъ пробкой и нѣсколько разъ взбалтываютъ и затѣмъ разлагаютъ водой. Выпавшій бромюръ тщательно промываютъ водой, сушатъ хлористымъ кальціемъ и перегоняютъ. Онъ кипитъ отъ 72° до 83°. Широкіе предѣлы точки кипѣнія полученнаго бромюра указывали, что онъ вѣроятно состоитъ изъ нѣсколькихъ изомеровъ. Для изслѣдованія свойствъ полученнаго бромюра, онъ былъ подвергнутъ нагрѣванію съ двойнымъ количествомъ воды въ колбѣ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ въ теченіе двухъ часовъ. Въ одномъ изъ опытовъ изъ 210 граммовъ взятаго бромюра осталось нераствореннымъ 13 грм.

Эти 13 грм. нерастворённаго бромюра были снова нагрѣты съ водой въ теченіе двухъ часовъ. Бромюръ больше не растворялся, потому что его послѣ нагрѣванія было собрано около 12 грм. Послѣ высушиванія хлористымъ кальціемъ онъ кипѣлъ 87°—95° и выходъ его около 6%—7%.

Онъ имѣетъ удѣльный вѣсъ при 0° 1,1956.

Анализъ этого бромюра далъ содержаніе брома 53,85%, а по теоріи для формулы C_4H_9Br слѣдуетъ 58,39%. Недостатокъ въ бромѣ, а равно и нѣсколько широкіе предѣлы т. к. бромюра объясняются тѣмъ, что бромюръ удерживаетъ растворенными въ себѣ слѣды углеводорода.

Изъ кислой воды, происшедшей отъ растворенія третичнаго бромистаго бутила, былъ выдѣленъ въ значительномъ количествѣ триметилкарбинолъ.

Когда тотъ же самый изобутиленъ былъ пропущенъ въ насыщенную при 0° водную бромистоводородную кислоту, то получился бромюръ съ т. к. 72°—74°, который при обработкѣ водой при нагрѣваніи весь растворился въ теченіе 30 минутъ. Только надо

замѣтить, что выходъ бромюра при поглощеніи изобутилена воднымъ растворомъ бромистоводородной кислоты гораздо хуже, чѣмъ при поглощеніи уксуснокислымъ растворомъ бромистаго водорода, и это до нѣкоторой степени было причиной, почему фактъ полученія только одного растворимаго въ водѣ третичнаго бромюра изъ изобутилена, получаемаго контактнымъ способомъ, не могъ еще въ то время служить доказательствомъ чистоты получаемаго изобутилена; можно было предполагать, что соединеніе изомерныхъ бутиленовъ съ воднымъ растворомъ бромистаго водорода не происходитъ для всѣхъ нихъ съ одинаковой легкостью.

Такимъ образомъ, фактъ полученія изъ завѣдомо чистаго изобутилена, при присоединеніи къ нему бромистаго водорода въ уксуснокисломъ растворѣ, бромюра съ т. к. 87°—95°, нерастворимаго въ водѣ, сразу дѣлало вѣроятнымъ предположеніе о присоединеніи элементовъ бромистаго водорода въ двухъ направленіяхъ:

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + HBr \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}{>}CBr - CH_3 \quad \ldots \quad I$$

$$\rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}{>}CH - CH_2Br \quad \ldots \quad II$$

I-й бромюръ является главнымъ продуктомъ реакціи и присоединеніе элементовъ бромистаго водорода идетъ согласно правильностямъ, открытымъ В. В. Марковниковымъ. Что же касается II-го бромюра, то онъ является анормальнымъ продуктомъ и присоединеніе бромистаго водорода идетъ противно установленнымъ правильностямъ, такъ какъ атомъ галоида становится у болѣе гидрогенизированнаго угля. Причину образованія такого анормальнаго продукта слѣдуетъ искать въ растворителѣ—уксусной кислотѣ.

Для того, чтобы быть убѣжденнымъ, что II-й бромюръ имѣетъ указанное строеніе, было изучено отношеніе его къ спиртовой щелочи.

Для этой цѣли бромюръ былъ нагрѣтъ съ крѣпкой спиртовой щелочью въ колбѣ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ, и выдѣляющійся при этомъ газъ собранъ въ газометръ. Чтобы показать, что собранный газъ есть изобутиленъ, изъ него былъ полученъ нитрозохлоридъ. Газъ пропускался въ хорошо охлажденный амилнитритъ и въ это же время по каплямъ прибавлялась крѣпкая соляная кислота. Съ самаго начала уже начали образовываться кристаллы нитрозохлорида, а подъ конецъ реакціи все застыло въ кристаллическую массу. Послѣ очищенія кристаллы плавились при 96°—98° и имѣли всѣ свойства характернаго для изобутилена

нитрозохлорида. Другимъ продуктомъ реакціи спиртовой щелочи на изслѣдуемый бромюръ является смѣшанный эфиръ этилизобутиловый $C_2H_5 - O - CH_2 - CH(CH_3)_2$, который кипѣлъ при 78°—82° и имѣлъ предѣльный характеръ, такъ какъ не обезцвѣчивалъ слабый растворъ хамелеона.

Эти опыты вполнѣ указываютъ, что бромюръ II-й съ т. к. 87°—95° есть первичный бромистый изобутилъ $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}CH - CH_2Br$ и, слѣдовательно, присоединеніе бромистаго водорода въ уксуснокисломъ растворѣ къ изобутилену можетъ идти въ двухъ направленіяхъ.

Точно такіе же опыты были сдѣланы съ изобутиленомъ, полученнымъ по контактному способу въ присутствіи катализатора глинозема (Al_2O_3). Оказалось, что изобутиленъ при пропусканіи въ уксуснокислый растворъ бромистаго водорода даетъ тоже анормальный продуктъ присоединенія элементовъ бромистаго водорода—первичный бромистый изобутилъ.

26 литровъ изобутилена, полученнаго по контактному способу, при пропусканіи въ 300 грм. уксуснокислаго раствора бромистаго водорода, дали 140 грм. бромюра. Сухой бромюръ при перегонкѣ съ дефлегматоромъ кипѣлъ 72°—99°, главнымъ образомъ около 84°—86°. 100 гр. бромюра послѣ двухчасовой обработки водой при нагрѣваніи дали 48 гр. нерастворимаго бромюра. Послѣдній бромюръ былъ снова нагрѣтъ съ водой въ теченіе $1^1/_2$ часовъ, при чемъ остались нерастворенными 40 гр. Это количество бромюра было нагрѣто въ теченіе $1^1/_2$ часовъ въ третій разъ; нерастворяющагося бромюра осталось 37 гр. Онъ кипѣлъ главнымъ образомъ при 91°—99° и только незначительная часть перегонялась выше 100°.

Для изслѣдованія была взята фракція 91°—95° въ количествѣ 23 гр.

0,7167 гр. вещества дали 0,9785 гр. AgBr; откуда вычисляется 0,4164 гр. брома, что составляетъ 58,09%, а по теоріи C_4H_9Br требуетъ 58,39%.

При разложеніи бромюра спиртовой щелочью былъ выдѣленъ этилизобутиловый эфиръ и газъ — изобутиленъ, который далъ съ амилнитритомъ и соляной кислотой массу кристалловъ нитрозохлорида съ т. пл. 97°—98°.

Изслѣдованіе присоединенія бромистаго водорода въ уксуснокисломъ растворѣ къ другимъ этиленовымъ углеводородамъ, производящееся въ настоящее время, показываетъ, что присоединеніе

элементовъ бромистаго водорода можетъ происходить по различнымъ направленіямъ, результатомъ чего являются анормальные продукты реакціи.

14 марта 1903 г.

Надніобіевая кислота.

П. Меликова и П. Казанецкаго.

При изученіи надніобіевой кислоты и ея производныхъ Меликовъ и Писаржевскій [1]) указали, что надніобіевая кислота получается между прочимъ и въ коллоидальномъ состояніи. Въ виду того, что авторы были заняты изученіемъ другихъ сторонъ вопроса, свойства этого коллоида не были ближе изучены. Въ настоящей замѣткѣ мы желаемъ представить нѣкоторыя данныя относительно коллоидальныхъ свойствъ надніобіевой кислоты, такъ какъ между изученными надкислотами надніобіевая представляетъ единственный примѣръ коллоида.

Коллоидальная надніобіевая кислота была получена слѣдующими способами. Каліевая соль надніобіевой кислоты состава $K_4Nb_2O_{11}+3H_2O$ растворялась въ небольшомъ количествѣ воды, растворъ разрушался разбавленной сѣрной кислотой при постепенномъ прибавленіи ея и охлажденіи раствора, затѣмъ послѣдній подвергался діализу. При діализѣ часть раствора, окрашеннаго въ желтый цвѣтъ, проходила чрезъ діализаторъ, большее же количество раствора оставалось на діализаторѣ.

По окончательномъ удаленіи слѣдовъ сѣрной кислоты и перекиси водорода, въ діализаторѣ оставалась коллоидальная надніобіевая кислота, а также небольшое количество аморфной желтой надніобіевой кислоты, изученной и описанной Меликовымъ и Писаржевскимъ, составъ которой приблизительно выражается формулой $HNbO_4+1^1/_2H_2O$. Надніобіевая коллоидальная кислота окрашена въ желтоватый цвѣтъ при отраженномъ свѣтѣ и въ молочный при проходящемъ. Этотъ гидрозолъ окрашиваетъ синюю лакмусовую бумагу въ красный цвѣтъ, конговую — въ синій, что указываетъ на кислотныя свойства соединенія. При дѣйствіи электролитовъ:

---

[1]) Zeit. für anorg. Chemie, 20, 340 и Записки Имп. Акад. Наукъ, томъ 9. № 8, 50.

разведенныхъ минеральныхъ кислотъ, также хлористаго барія, хлористаго натрія, щелочей, растворъ моментально створаживается, превращается въ гидрогелъ; слабый же электролитъ—уксусная кислота—вызываетъ такое створаживаніе въ разведенныхъ растворахъ только чрезъ нѣсколько дней. Переходъ гидрозола въ гидрогелъ можетъ происходить самъ по себѣ и тѣмъ быстрѣе, чѣмъ концентрированнѣе растворъ.

Анализъ, произведенный съ цѣлью установить отношеніе между активнымъ кислородомъ и ніобіевой кислотой, далъ слѣдующіе результаты:

100 куб. с. гидрозола по выпариваніи и прокаливаніи сухого остатка дали 0,0718 гр. Nb_2O_5.

Для опредѣленія активнаго кислорода 100 куб. с. гидрозола разбавлялись крѣпкой сѣрной кислотой и подвергались титрованію $^1/_{10}KMnO_4$ при нагрѣваніи; пошло 9,3 куб. с. $^1/_{10}KMnO_4$, т. е. активнаго кислорода получилось 0,00744 гр.

Отношеніе между активнымъ кислородомъ и ніобіевой кислотой $HNbO_3$ выражается слѣдующимъ образомъ: O (акт.) : $HNbO_3$ = = 1 : 1,062, что приблизительно отвѣчаетъ формулѣ $HNbO_4 + nH_2O$. Гидрозолъ, полученный нами, является растворомъ слабой концентраціи, а именно—въ литрѣ его содержится надніобіевой кислоты 0,852 гр., если вести разсчетъ по количеству ніобіевой кислоты.

Болѣе концентрированный растворъ нами былъ полученъ слѣдующимъ образомъ. Гидратъ ніобіевой кислоты, приготовленный по способу Мариньяка [1]), въ твердомъ видѣ обработывался избыткомъ крѣпкой (30%) перекиси водорода. При прибавленіи перекиси водорода и слабомъ нагрѣваніи на водяной банѣ вся масса ніобіевой кислоты моментально окрашивается въ желтый цвѣтъ, переходя въ желатинозную надніобіевую кислоту, которая, будучи обработана на холоду крѣпкой перекисью водорода, постепенно переходитъ изъ гидрогела въ гидрозолъ. Для удаленія избытка перекиси водорода растворъ подвергался діализу до исчезновенія реакціи на свободную перекись водорода. Коллоидъ, полученный такимъ образомъ, представлялъ густую жидкость, по консистенціи напоминающую глицеринъ желтаго цвѣта. Гидрозолъ этотъ обнаруживаетъ всѣ тѣ реакціи, которыя были выше описаны для слабаго раствора. При створаживаніи этотъ гидрозолъ цѣликомъ застываетъ въ прозрачную густую желтую массу—гидрогелъ, имѣющій видъ клейстера. Анализъ

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [4], 8. 60 и 73.

этого болѣе концентрированнаго гидрозола далъ слѣдующіе результаты:

10 куб. с. коллоида послѣ выпариванія и прокаливанія сухого остатка дали 0,056 гр. Nb_2O_5.

10 куб. с. коллоида обработаны были крѣпкой сѣрной кислотой и протитрованы $^1/_{10}KMnO_4$ при нагрѣваніи; пошло 7 куб. с. $^1/_{10}KMnO_4$, что составляетъ 0,0056 гр. активнаго кислорода.

Отношеніе между активнымъ кислородомъ и ніобіевой кислотой выражается такъ: O (акт.) : $HNbO_3 = 1 : 1{,}12$. Концентрація полученнаго гидрозола такова: въ литрѣ его надніобіевой кислоты содержится 6,64 гр.

Соединеніе это является очень прочнымъ: при дѣйствіи избытка крѣпкой сѣрной кислоты не происходитъ образованія свободной перекиси водорода. Около 20 куб. с. концентрированнаго гидрозола было обработаны крѣпкой сѣрной кислотой и при взбалтываніи съ эфиромъ нельзя было обнаружить и слѣдовъ перекиси водорода. При дѣйствіи соляной кислоты выдѣляется хлоръ. Въ то время какъ этотъ гидрозолъ отъ дѣйствія крѣпкой сѣрной кислоты не образуетъ свободной перекиси водорода, онъ постепенно разлагается подобно аморфной надніобіевой кислотѣ съ выдѣленіемъ свободнаго кислорода. Поэтому при анализѣ мы получали всегда такое отношеніе, что количество ніобіевой кислоты немного превышало количество активнаго кислорода. Разрушеніе коллоидальной надкислоты происходитъ энергичнѣе въ присутствіи катализатора—коллоидальной платины, приготовленной по способу Бредига [1]), что видно изъ приведенной таблицы:

Коллоидъ съ катализаторомъ.			Коллоидъ безъ катализатора.		
Время.	Число куб. с. коллоида.	Число куб. с. $^1/_{50}$ $KMnO_4$.	Время.	Число куб. с. коллоида.	Число куб. с. $^1/_{50}$ $KMnO_4$.
12 ч. 10 мин.	2	5,6 к. с.	12 ч. 50 мин.	2	5,9
2 ч. 10 мин.	2	5	2 ч. 50 мин.	2	5,8
5 ч. 10 мин.	2	4,5	5 ч. 50 мин.	2	5,8
Другой день 10 ч. 10 м.	2	4,4	Другой день 10 ч. 50 м.	2	5,6

[1]) Georg Bredig. Anorganische Fermente, Leipzig, *1901*, 25.

*

Данныя катализа показываютъ, что, въ то время какъ коллоидъ съ катализаторомъ съ теченіемъ времени требуетъ на титрованіе замѣтнымъ образомъ меньшаго количества $^1/_{50}KMnO_4$, у коллоида безъ катализатора это уменьшеніе растетъ слабо. Послѣднее небольшое уменьшеніе числа куб. с. $^1/_{50}KMnO_4$ объясняется тѣмъ, что на другой день коллоидъ оказался застывшимъ.

Отношеніе надніобіевой кислоты къ крѣпкой сѣрной кислотѣ и неспособность ея разлагаться на свободную перекись водорода и ніобіевую кислоту указываютъ, что это окисленное соединеніе, будучи образовано по типу перекиси водорода, тѣмъ не менѣе не можетъ представлять соли перекиси водорода. Въ самомъ дѣлѣ, хотя перекись водорода обладаетъ нѣкоторыми кислотными свойствами, однако она является настолько слабой кислотой, что неспособна разлагать даже углекислыя соли; она только разлагаетъ двууглекислыя соли [1]) и буру [2]), выдѣляя углекислоту и борную кислоту. Если надніобіевая кислота была бы соль перекиси водорода, то несомнѣнно отъ дѣйствія крѣпкой сѣрной кислоты перекись водорода должна была быть вытѣснена. Между тѣмъ обработывая надніобіевую кислоту большимъ избыткомъ крѣпкой сѣрной кислоты, мы получали растворъ, который окрашивался въ болѣе интенсивный желтый цвѣтъ, частью обладалъ способностью проходитъ чрезъ діализаторъ и при этомъ не обнаруживалъ реакціи на свободную перекись водорода.

Изъ этихъ данныхъ слѣдуетъ, что коллоидальная надніобіевая кислота, представляющая высшую степень окисленія ніобіевой кислоты, будучи образована по типу перекиси водорода, является соединеніемъ настолько прочно связаннымъ съ остаткомъ перекиси водорода, что она не можетъ представлять соли перекиси водорода.

---

1. Надніобіевая кислота находится въ состояніи гидрозола и гидрогела.

2. Гидрозолъ медленно разлагается съ выдѣленіемъ кислорода. Разложеніе идетъ энергичнѣе подъ вліяніемъ контакта.

3. Гидрозолъ отъ дѣйствія крѣпкой сѣрной кислоты не образуетъ свободной перекиси водорода.

Одесса, Университетъ.
1-го апрѣля 1903 года.

---

[1]) Казанецкій. Дѣйствіе перекиси водорода на двууглекислыя соли. Ж. Р. Х. О. 35, 57.

[2]) Меликовъ и Писаржевскій. Изслѣдованія надъ перекисями. Записки Имп. Акад. Наукъ. Томъ 9, № 8, 33.

Изъ лабораторіи неорганической и физической химіи Московскаго Университета.

О циклическихъ изонитрилахъ и ихъ производныхъ.

(*Статья пятая*).

А. Сабанѣева и Е. Раковскаго.

О дитіоксанилѣ и получаемомъ изъ него нитрилѣ.

Въ предшествовавшихъ изслѣдованіяхъ [1]) въ числѣ продуктовъ присоединенія фенилдикарбиламина полученъ былъ, хотя не въ совсѣмъ чистомъ видѣ, дитіоксанилъ $S_2.C_2NC_6H_5$, характеризующійся въ особенности тѣмъ, что при сплавленіи съ анилиномъ онъ легко давалъ весьма легко кристаллизующійся дитіоксанилидъ $S_2C_2(NHC_6H_5)_2$. Въ настоящее время условія полученія и свойства этого дитіоксанила изслѣдованы нами нѣсколько подробнѣе.

При полученіи дитіоксанила не слѣдуетъ брать слишкомъ большія порціи заразъ, такъ какъ при этомъ трудно надлежащимъ образомъ регулировать реакцію, что въ данномъ случаѣ весьма важно. Многочисленныя попытки получить еще лучшіе выходы въ сравненіи съ нижеописанными, измѣняя относительное количество ингредіентовъ и условія реакціи, не дали сколько-нибудь удовлетворительныхъ результатовъ.

Къ 62 граммамъ ѣдкаго кали, раствореннаго въ 340 куб. сант. абсолютнаго алкоголя, при умѣренномъ охлажденіи приливалась по каплямъ смѣсь 23,6 куб. сант. четырехбромистаго ацетилена съ 40 куб. сант. анилина. Когда реакція окончилась, т. е. вынутый изъ холодной воды сосудъ замѣтно не разогрѣвается, прибавляютъ по немногу при охлажденіи и постоянномъ помѣшиваніи 56 граммовъ сѣрнаго цвѣта. По окончаніи реакціи сосудъ можно нагрѣть до кипѣнія на водяной банѣ или оставить стоять на ночь. Затѣмъ все разбавляютъ 1800 куб. сант. воды и тотчасъ отфильтровываютъ.

Въ обыкновенно мутный фильтратъ пропускаютъ токъ углекислаго газа; при этомъ нерѣдко выдѣляется порошковатый осадокъ сѣры, но какъ только начнутъ выдѣляться клочья, нужно отфильтровать образовавшійся осадокъ. Дальнѣйшее выдѣленіе анила изъ слабощелочнаго раствора производится или посредствомъ углекислаго

---

[1]) Ж. Р. Х. О. **34**, 404, (*1902*).

газа или прибавленіемъ очень слабой соляной кислоты (70 куб. сант. дымящей у. в. 1,19, предварительно разбавленной до 700 куб. сант.)

При этомъ выдѣляется клочковатый, желтый или красный осадокъ, который послѣ взбалтыванія большею частью всплываетъ наверхъ, а на днѣ осаждается темнокрасная смолистая масса. Всплывшій на верхъ осадокъ промываютъ водою, немного высушиваютъ, настаиваютъ съ хлорнымъ абсолютнымъ алкоголемъ или лучше съ метиловымъ алкоголемъ, промываютъ эфиромъ и окончательно высушиваютъ въ эксикаторѣ безъ нагрѣванія. Осѣвшая на дно смолистая масса состоитъ тоже, главнымъ образомъ, изъ дитіоксанила, который послѣ сушки и измельченія очищается отъ смолы обработкою на холоду метиловымъ алкоголемъ.

Такимъ образомъ при тщательномъ соблюденіи вышеуказанныхъ условій получается отъ 20 до 25°/₀ теоретическаго количества дитіоксанила въ видѣ желтаго порошка, подъ микроскопомъ представляющаго скопленіе неясно образованныхъ очень мелкихъ короткихъ иглъ желтаго цвѣта. Въ чистотѣ полученнаго продукта лучше всего убѣждаться микроскопическимъ изслѣдованіемъ. Для этой цѣли ничтожное количество желтаго порошка анила сплавляется на стеклышкѣ съ каплей анилина и изслѣдуется черезъ нѣсколько часовъ. Чистый анилъ при этомъ сполна переходитъ въ длинныя, большія, желтыя иглы дитіоксанилида безъ примѣси какихъ-либо другихъ болѣе свѣтлыхъ кристалловъ или черныхъ массъ, что указываетъ на присутствіе сѣры или смолы. Дитіоксанилъ при нагрѣваніи измѣняется и темнѣетъ и наконецъ плавится въ черную жидкость, нѣсколько затвердѣвающую при охлажденіи. При медленномъ нагрѣваніи температура плавленія довольно постоянна около 128°—129°, но при быстромъ нагрѣваніи доходитъ до 140°. Чистый дитіоксанилъ желтаго цвѣта, а красное окрашиваніе его зависитъ отъ часто ничтожнаго количества смолистаго вещества, въ которое дитіоксанилъ легко переходитъ при нагрѣваніи. Это послѣднее, особенно характерное свойство дитіоксанила, видно изъ отношенія его къ растворителямъ. На холоду это вещество растворяется въ метиловомъ и этиловомъ алкоголѣ, эфирѣ, бензолѣ въ ничтожномъ количествѣ, немного болѣе въ хлороформѣ и сѣрнистомъ углеродѣ, хотя при этомъ жидкость замѣтно окрашивается. Растворимость настолько незначительна, что молекулярный вѣсъ вещества, по крайней мѣрѣ въ бензолѣ, не могъ быть опредѣленъ на основаніи температуры замерзанія. Хотя при нагрѣваніи растворимость болѣе или менѣе увеличивается, однако вмѣстѣ съ тѣмъ, въ зависимости отъ про-

должительности нагрѣванія и температуры кипѣнія растворителя, происходитъ осмоленіе и хотя, напр., изъ горячаго раствора въ бензолѣ и въ нѣкоторыхъ другихъ растворителяхъ можно получить порядочные кристаллы дитіоксанила, но они всегда окрашены въ красный или темный цвѣтъ, температура плавленія ихъ понижается и микроскопическое изслѣдованіе прямо обнаруживаетъ присутствіе въ нихъ темной смолы. При продолжительномъ кипяченіи весь дитіоксанилъ можетъ быть переведенъ въ смолистое вещество. Это осмоленіе происходитъ даже, хотя не такъ скоро, при кипяченіи съ эфиромъ. Примѣсь влаги ускоряетъ вообще это осмоленіе; впрочемъ сухой дитіоксанилъ можетъ сохраняться неопредѣленно долгое время.

Анализъ возможно чистаго продукта далъ слѣдующіе результаты:

0,2000 гр. вещества дали 0,3928 гр. CO_2 и 0,050 гр. H_2O.
0,1900 гр. » » 13,5 куб. сант. N (16° и 758,5 мм.).
0,2000 гр. » » 0,5230 гр. $BaSO_4$.
$C_8H_5S_2N$ вычислено C—53,63; H—2,79; S—35,75; N—7,82.
» найдено » 53,56; » 2,75; » 35,91; » 7,80.

Какъ видно изъ способа полученія, дитіоксанилъ растворимъ въ очень слабыхъ растворахъ щелочей и можетъ быть выдѣленъ пропусканіемъ углекислаго газа или осторожнымъ дѣйствіемъ весьма разбавленныхъ кислотъ. Сколько-нибудь концентрированныя щелочи и кислоты, особенно при нагрѣваніи, значительно измѣняютъ его. Дитіоксанилъ чрезвычайно подвижное и при нѣкоторыхъ условіяхъ измѣнчивое вещество. Онъ реагируетъ прямо или при небольшомъ нагрѣваніи со многими веществами. Подобно обыкновеннымъ горчичнымъ масламъ, онъ особенно легко присоединяетъ амины, образуя различные замѣщенные дитіоксамиды. Кристаллическія соединенія получены съ анилиномъ, различными толуидинами нафтиламинами и пр. Съ алифатическими аминами и съ бензиламиномъ дитіоксанилъ соединяется съ значительнымъ выдѣленіемъ тепла и реагируетъ также съ NH_3 въ спиртовомъ растворѣ. Главнѣйшіе изъ разнообразныхъ продуктовъ присоединенія будутъ описаны впослѣдствіи.

Въ первой статьѣ о циклическихъ изонитрилахъ и нитрилахъ [1]) было высказано, какъ весьма вѣроятное, предположеніе о существованіи нитрила, соотвѣтствующаго циклическому изонитрилу (фенилдикарбиламину). Это предположеніе нѣсколько подтверждалось тѣмъ, что при нагрѣваніи дитіоксанила съ порошкомъ мѣди выдѣлялось летучее вещество съ характернымъ запахомъ синеро-

[1]) Ж. Р. Х. О. 33, 234 (*1901*).

дистыхъ соединеній. Въ настоящее время эта реакція отнятія сѣры у дитіоксанила мѣдью изслѣдована нѣсколько подробнѣе.

Возможно чистый и сухой дитіоксанилъ смѣшивался съ избыткомъ (равнымъ объемомъ) порошковатой гальванически осажденной мѣди, которая была возстановлена въ токѣ водорода. Смѣсь помѣщалась въ фракціонную колбу, соединенную съ холодильникомъ и пріемникомъ и изъ прибора выкачивался воздухъ такъ, что все время давленіе было 15 мм. Колба постепенно нагрѣвалась въ банѣ, въ концѣ до 190°—200°.

Реакція видимо начиналась послѣ того, какъ дитіоксанилъ плавился, т. е. при температурѣ бани 150°—160°. Тотчасъ же переходила въ небольшомъ количествѣ жидкость, скоплявшаяся каплями въ верхней части сосуда и трубкѣ, но она весьма скоро, начиная съ нижнихъ наиболѣе нагрѣтыхъ частей сосуда, постепенно превращалась въ пластинчатые кристаллы. Часть же ея (нѣсколько капель) перегонялась, обладала чрезвычайно рѣзкимъ характернымъ, а въ малыхъ количествахъ пріятнымъ запахомъ, подобнымъ запаху синеродистыхъ соединеній. Однако, и эти капли также черезъ нѣсколько дней сполна превращались въ пластинчатые кристаллы, уже не имѣющіе запаха.

Кристаллы эти трудно растворялись въ холодномъ спиртѣ и бензолѣ, нѣсколько больше при кипѣніи, легко растворялись въ горячей уксусной кислотѣ и весьма хорошо въ сѣрнистомъ углеродѣ и хлороформѣ. Они плавились при 157°.

0,1417 гр. вещества дали 16 куб. сант. N (при 23° и 745 мм.).

Вычислено для C_8H_5N	C—83,5;	H—4,3;	N—12,2
Найдено	—	—	» 12,4.

Температура плавленія, кристаллическая форма, отношеніе къ растворителямъ и анализъ показываютъ, что эти кристаллы представляютъ д и ц і а н с т и л ь б е н ъ, нитрилъ дифенилмалеиновой кислоты, температура плавленія котораго по Реймеру [1]) 158°. Это подтверждается также обмыливаніемъ самого нитрила.

Полученные кристаллы кипятились съ спиртовымъ ѣдкимъ кали, при чемъ замѣчалось выдѣленіе амміака.

Дѣйствіемъ соляной кислоты было выдѣлено нѣсколько окрашенное вещество, которое послѣ кристаллизаціи изъ слабаго алкоголя дало почти безцвѣтныя иглы вещества, не содержащаго азота и плавящагося при 154° (дифенилмалеиновый ангидридъ плавится при 155°).

Количество полученнаго при этомъ диціанстильбена конечно

[1]) Reimer. Berl. Ber. 13, 743 (*1880*).

незначительно, если принять во вниманіе, что реакція начинается только при плавленіи дитіоксанила, который при этомъ въ значительной степени разлагается.

Правда, изъ оставшейся въ колбѣ темной массы, нагрѣвая ее съ бензоломъ, можно извлечь гораздо большія количества диціанстильбена, но онъ весьма трудно очищается отъ растворяющихся при этомъ черныхъ смолистыхъ и углистыхъ веществъ.

Такимъ образомъ, можно считать доказаннымъ, что при отнятіи сѣры у дитіоксанила первоначально получается нитрилъ, состава C_8H_5N въ видѣ перегоняющейся жидкости съ характернымъ запахомъ синеродистыхъ соединеній, который весьма скоро, особенно при нагрѣваніи, полимеризуется въ диціанстильбенъ $C_{16}H_{10}N_2$.

Итакъ, при отнятіи сѣры у дитіоксанила

$$\begin{array}{l} SC \\ | \\ SC \end{array} \!\!>\! NC_6H_5 - S_2 = \begin{array}{l} C \\ ||| \\ C \end{array} \!\!>\! NC_6H_5$$

не только происходитъ изомеризація изонитрила въ нитрилъ:

$$\begin{array}{l} C \\ ||| \\ C \end{array} \!\!>\! NC_6H_5 = \begin{array}{l} C_6H_5 . C \\ \quad\;\; || \\ \quad\;\; C \end{array} \!\!>\! N$$

но образовавшійся нитрилъ легко полимеризуется и даетъ двухуплотненный продуктъ, диціанстильбенъ:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - \underbrace{C{=}C{=}N} \\ C_6H_5 - \underbrace{C{=}C{=}N} \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 . C . CN \\ \qquad\;\; || \\ C_6H_5 . C . CN \end{array}$$

Изслѣдованіями, описанными въ этой статьѣ и въ предыдущихъ, вполнѣ устанавливается существованіе особыхъ непредѣльныхъ циклическихъ изонитриловъ и нитриловъ, весьма непостоянныхъ и вслѣдствіе этого еще недостаточно изученныхъ въ свободномъ состояніи. Но это составляетъ только вопросъ времени. Циклическіе изонитрилы (дикарбиламины) въ значительной степени охарактеризованы описанными продуктами ихъ присоединенія. Однако, весьма было бы важно знать, какъ они распадаются при дѣйствіи воды? Для рѣшенія этого вопроса въ настоящее время имѣются достаточныя фактическія данныя. Бертело [1]) давно уже показалъ, что при дѣйствіи спиртоваго ѣдкаго кали на четыреххлористый ацетиленъ получается гликолевая кислота; точно также извѣстно подобное же превращеніе четырехбромистаго ацетилена и трибромэтилена при

[1]) Berthelot. C. R. 69, 567; Zeit. f. Chem. *1869*, 683.

тѣхъ же условіяхъ [1]); наконецъ, гликолевая кислота всегда находится въ продуктахъ реакціи при полученіи изонитрила [2]). Все это заставляетъ придти къ заключенію, что изонитрилы при дѣйствіи воды въ извѣстныхъ условіяхъ распадаются на гликолевую кислоту и аминъ

$$C_2NC_6H_5 + 3H_2O = CH_2 . OH . COOH + NH_2C_6H_5$$

Нужно думать, что при подобныхъ же условіяхъ циклическіе нитрилы будутъ распадаться на замѣщенную гликолевую кислоту и амміакъ

$$C_6H_5C_2N + 3H_2O = CH . C_6H_5 . OH . COOH + NH_3$$

а промежуточнымъ продуктомъ реакціи является тогда нитрилъ миндальной кислоты, вещество очень обыкновенное и разносторонне изученное. Принимая во вниманіе легкость, при которой происходятъ синтезы, изученные Михаэлемъ, Жанпретромъ [3]) и другими, при чемъ въ присутствіи фосфорнаго ангидрида происходитъ отнятіе элементовъ воды у миндальнаго нитрила и присоединеніе углеводорода, сдѣланы были попытки получать циклическій нитрилъ изъ миндальнаго нитрила дѣйствіемъ воду отнимающихъ средствъ при охлажденіи; однако, пока эти попытки не дали положительныхъ результатовъ.

Москва, мартъ 1903 г.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Сельско-Хозяйственнаго Института.

О дѣйствіи азотноватой окиси на кислоты ряда $C_nH_{2n-2}O_2$.

И. В. Егорова.

Статья вторая.

О дѣйствіи азотноватой окиси на кротоновую и изокротоновую кислоты и на кротоновоэтильный эфиръ.

Кротоновоэтильный эфиръ былъ приготовленъ по Фишеру [4]) такимъ образомъ, что 25 гр. кротоновой кислоты, 75 гр. абсолютнаго спирта и 7,5 гр. крѣпкой сѣрной кислоты нагрѣвались съ

---

[1]) A. Sabanejeff u. P. Dworkowisth. Lieb. Ann. **216**, 284 (*1883*).

[2]) A. Sabanejeff. Lieb. Ann. **178**, 128 (*1875*).

[3]) V. A. Michaël und J. Jeanprêtre. Berl. Ber. 25, 1615 (*1892*).

[4]) Berl. Ber. **28**, *1895*, 3254 E. Fischer, A. Speyer.

обратнымъ холодильникомъ 4 часа. Послѣ этого около $^3/_4$ всей жидкости было отогнано на водяной банѣ, а остатокъ разбавленъ водой, причемъ выдѣлился легкій слой эфира. Вся жидкость нейтрализована содой, всплывшій слой эфира отдѣленъ, водная жидкость экстрагирована 3—4 раза сѣрнымъ эфиромъ, который былъ присоединенъ къ отдѣленному раньше кротоновому эфиру. Эфирный растворъ высушенъ безводной сѣрнонатріевой солью, сѣрный эфиръ отогнанъ на водяной банѣ, а оставшійся кротоновоэтильный эфиръ перегнанъ съ дефлегматоромъ, при чемъ весь онъ до послѣдней капли перешелъ при 135° при 742 мм. Выходъ 57,5% (Кремеръ [1]) даетъ для кротоновоэтильнаго эфира температуру кипѣнія 142°—143°, Брюль [2]) 138° при 748 мм., Валь [3])—135°—140°).

Кротоновоэтильный эфиръ, растворенный въ обыкновенномъ эфирѣ, насыщался, при охлажденіи смѣсью снѣга съ солью, газообразной азотноватой окисью. Количество поглощенной азотноватой окиси было больше теоретическаго, что опредѣлялось привѣсомъ. Жидкость при этомъ приняла зеленовато бурый цвѣтъ.

Продуктъ реакціи, вынутый изъ холодильной смѣси, былъ вылитъ въ чашку и поставленъ въ тягу для испаренія эфира. Когда эфиръ частью испарился, жидкость стала выдѣлять газы и сама собою настолько разогрѣлась, что эфиръ закипѣлъ. Во избѣжаніе окончательнаго разложенія, продуктъ былъ вылитъ въ воду. Послѣ промыванія водой и удаленія эфира испареніемъ надъ сѣрной кислотой получено густое масло слабо желтаго цвѣта. Масло это [4]) можетъ быть перегнано при 4 мм. давленія, повидимому, почти безъ разложенія. При этомъ оно переходитъ при 107°—133°.

Въ перегонѣ былъ опредѣленъ азотъ:

1) 0,2064 гр. вещества при сожженіи по Дюма дали 14,9 к. с. влажнаго азота измѣреннаго при давленіи 746 мм. и 19°, т. е. 8,14%.

2) 0,1705 гр. вещества другого приготовленія (не было промыто водой и не перегонялось) дали 13,4 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при 19° и давленіи 747 мм., т. е. 8,88%.

Для $C_6H_{10}O_2(NO_2)_2$ по теоріи нужно 13,59%
Для $C_6H_{10}O_2NO_2OH$ » » 7,9%

---

[1]) Krämer und Grodsky Berl. Ber. 11, 1359.

[2]) Brühl, Lieb. Ann. 235, 9.

[3]) Compt. Rend. 132, 693.

[4]) При нагрѣваніи этого продукта въ запаянной трубкѣ съ дымящей соляной кислотой былъ полученъ хлористый этилъ, гидроксиламинъ и щавелевая кислота.

Какъ видно изъ этихъ опредѣленій азота и изъ температуры кипѣнія, продуктъ, получаемый при вышеуказанныхъ условіяхъ, врядъ ли можно считать за химическій индивидуумъ, вѣрнѣе всего онъ представляетъ изъ себя смѣсь $C_6H_{10}O_2(NO_2)_2$ и $C_6H_{10}O_2NN_2OH$.

Въ надеждѣ получить лучшіе результаты, я пытался присоединить окислы азота къ кротоновой кислотѣ. Дѣйствительно, при насыщеніи азотноватой окисью охлажденнаго снѣгомъ съ солью эфирнаго раствора кротоновой кислоты, жидкость окрашивается въ зеленый цвѣтъ, вскорѣ затѣмъ переходящій въ зеленоватобурый, свидѣтельствующій объ избыткѣ свободной азотноватой окиси въ растворѣ. Если такой растворъ оставить часа $1^1/_2$ — 2 стоять въ холодильной смѣси, то замѣчается уменьшеніе интенсивности окраски и исчезновеніе буроватаго оттѣнка, что свидѣтельствуетъ о томъ, что реакція присоединенія азотноватой окиси идетъ довольно медленно. Для удаленія избытка азотноватой окиси и эфира продуктъ былъ вылитъ въ чашки и оставленъ стоять подъ тягой, причемъ вскорѣ температура повысилась, стало замѣтно выдѣленіе газовъ, и все вещество обуглилось [1]). Несмотря на многократныя попытки получить продуктъ присоединенія азотноватой окиси къ кротоновой кислотѣ вышеуказаннымъ путемъ, это ни разу не удалось: всегда наступало саморазложеніе. Единственный способъ сохранить вещество, это — удалять азотноватую окись и избытокъ эфира токомъ угольнаго ангидрида при охлажденіи продукта снѣговой водой. При этомъ получается ожидаемое легкоподвижное желтоватое масло съ рѣзкимъ запахомъ, напоминающимъ прогорклое масло. Такой продуктъ является веществомъ все таки очень непрочнымъ, наклоннымъ къ саморазложенію, при храненіи выдѣляющимъ окись азота и углекислый газъ. Съ выдѣленіемъ газа, повидимому, связано погустѣніе вещества.

Это выдѣленіе окиси азота иногда приходится наблюдать очень рѣзко. Такъ, легкоподвижный продуктъ такой, какъ онъ получается по отгонкѣ эфира угольнымъ ангидридомъ, былъ поставленъ подъ колоколъ съ сѣрной кислотой, изъ котораго былъ выкаченъ воздухъ до 10 мм. Изъ жидкости никакого газа при этомъ не выдѣлялось.

---

[1]) На стѣнкахъ чашки получилось очень небольшое количество какого-то кристаллическаго вещества. Если полученное при саморазложеніи углистое вещество обработать ѣдкой щелочью, то замѣчается ясный запахъ какого-то амина. Такимъ образомъ наблюдается въ этомъ случаѣ интересное явленіе саморазложенія вещества, сопровождающагося одновременно окисленіемъ и возстановленіемъ продукта.

Приблизительно черезъ часъ стало замѣчаться слабое вспѣниванiе, которое, мало по малу увеличиваясь, перешло въ столь бурное кипѣнiе, что пришлось изъ боязни, что вещество разложится со взрывомъ и разорветъ колоколъ, впустить туда воздухъ, при чемъ подъ колоколомъ появились слабые бурые пары. Вынутая изъ-подъ колокола чашка съ веществомъ была быстро охлаждена снѣгомъ и реакцiя утишилась. Получилась густая жидкость буроватаго цвѣта. Этотъ продуктъ стоялъ затѣмъ подъ колоколомъ съ сѣрной кислотой около 2 лѣтъ, и все-таки въ немъ не было замѣтно ни слѣда кристалловъ. Какъ будетъ показано дальше, при нѣкоторыхъ условiяхъ мнѣ удалось его закристаллизовать.

Опредѣленiе молекулярнаго вѣса жидкаго вещества было произведено по методу Рауля съ термометромъ Бекмана по пониженiю температуры замерзанiя уксуснокислаго раствора.

1) 0,2486 гр. вещества растворены въ 15,46 гр. уксусной кислоты, пониженiе получилось 0,37°; откуда молекулярный вѣсъ вычисленъ 169.

2) 0,5036 гр. вещества растворены въ 15,46 гр. уксусной кислоты, пониженiе температуры замерзанiя было 0,75°.

Вычисленный отсюда молекулярный вѣсъ равенъ 169.

Для $C_4H_6O_2(NO_2)_2$ молекулярный вѣсъ 178
» $C_4H_6O_2NO_2OH$ » » 149.

Значительно лучшiе результаты получаются, если въ качествѣ растворителя взять не сѣрный эфиръ, а петролейный, очищенный такъ, какъ это указано въ предыдущей статьѣ.

Если кротоновую кислоту растворить въ петролейномъ эфирѣ и, при охлажденiи ледяной водой, къ ней прибавлять понемногу охлажденный же растворъ въ петролейномъ эфирѣ азотноватой окиси, все время наблюдая, чтобы температура не была выше $+5°$, то сначала получается прозрачный зеленоватый растворъ, который при дальнѣйшемъ прибавленiи азотноватой окиси мутится. Вскорѣ на днѣ колбы появляется бурый слой жидкости, легкоподвижной, нерастворимой въ петролейномъ эфирѣ. Если затѣмъ колбу оставить стоять въ холодной водѣ, то замѣчается выдѣленiе газовъ, повышенiе температуры и жидкость становится болѣе густой. При дальнѣйшемъ стоянiи начинаютъ появляться кристаллы, количество которыхъ мало по малу увеличивается. Сутокъ черезъ трое весь почти нижнiй слой закристаллизовывается. Кристаллы эти, отдѣленные отъ пропитывающаго ихъ масла на пористой пластинѣ, очень легко растворимы въ спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ и уксусномъ эфирѣ, почти нерастворимы въ петролейномъ. Вещество, перекристаллизованное

2 раза изъ уксуснаго эфира, плавилось 119°—121° и при пробѣ съ металлическимъ каліемъ оказалось содержащимъ азотъ.

1) 0,156 гр. вещества дали при сожженіи по Дюма 13,4 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при 746 мм. давленія и при 21°, т. е. 9,59%.

2) При сожженіи въ закрытой трубкѣ 0,1323 гр. вещества дали 0,0524 гр. воды и 0,1581 гр. CO_2, т. е. H—4,39%, C—32,56%.

3) 0,1547 гр. вещества дали 0,0628 гр. воды и 0,1842 гр. CO_2, т. е. H—4,51% и C—32,47%.

Для $C_4H_6O_2NO_2OH$.

	Нужно по теоріи:	Найдено:	
N	4,7%	4,39%	4,51%
C	32,2 »	32,56 »	32,47 » .
H	9,4 »	9,59 »	

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по способу Рауля съ приборомъ Бекмана по пониженію точки замерзанія уксуснокислаго раствора дало слѣдующіе результаты:

1) Растворителя взято 18,78 гр., вещества 0,3663 гр., получено пониженіе 0,495°. Откуда вычисленъ молекулярный вѣсъ 153,6.

2) Растворителя взято 18,78 гр., вещества 0,6093 гр., пониженіе найдено 0,835°. Молекулярный вѣсъ вычисленъ 151.

Для $C_4H_6O_2NO_2OH$ по теоріи молекулярный вѣсъ 149.

Итакъ, на основаніи анализа и опредѣленія молекулярнаго вѣса можно вывести заключеніе, что полученное вещество представляетъ изъ себя нитрооксимасляную кислоту.

Для доказательства въ веществѣ гидроксильной группы было получено ацетильное его производное.

0,7 гр. кристаллическаго вещества нагрѣвались 2 часа на водяной банѣ съ 0,7 гр. уксуснаго ангидрида (теор. около 0,5 гр.). Запахъ уксуснаго ангидрида при этомъ совершенно исчезъ и получилось около 0,7 гр. сиропообразнаго вещества, которое при стояніи черезъ 2 дня все закристаллизовалось. Вещество это легко растворимо въ уксусномъ эфирѣ, изъ котораго оно и было перекристаллизовано, а затѣмъ отжато на пористой пластинѣ. Въ высушенномъ въ эксикаторѣ веществѣ былъ опредѣленъ азотъ, углеродъ и водородъ.

1) 0,1334 гр. вещества дали при сожженіи по Дюма 8,7 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при давленіи 744 мм. и при 14°, т. е. 7,48% N.

2) 0,1762 гр. вещества дали 0,0728 гр. H_2O и 0,2422 гр. CO_2, т. е. H—4,6%, C—37,49%.

Для вещества формулы $CH_3CHCHCO_2HNO_2OCOCH_3$.

По теоріи слѣдуетъ:		Найдено:	
N	7,33%	N	7,48%
C	37,69 »	C	37,49 »
H	4,71 »	H	4,6 » .

Такимъ образомъ, кристаллическое вещество, полученное изъ продукта дѣйствія азотноватой окиси на кротоновую кислоту, при стояніи на воздухѣ, дѣйствительно оказывается нитрооксимасляной кислотой.

Интереснымъ казалось установить соотношеніе между кристаллической нитрооксимасляной кислотой и тѣмъ густымъ сиропомъ, который былъ полученъ при дѣйствіи азотноватой окиси на кротоновую кислоту въ эфирномъ растворѣ. Какъ указано было выше, второй продуктъ не проявилъ ни малѣйшей наклонности кристаллизоваться, несмотря на долгое стояніе въ эксикаторѣ.

Такъ какъ у меня было основаніе [1]) предполагать, что сохраненіе вещества именно въ сухомъ пространствѣ является причиной неполученія кристаллическаго вещества, т. е. что въ реакціи должна принимать участіе вода, то вышеуказанный сиропообразный продуктъ былъ вынутъ изъ эксикатора и оставленъ стоять на воздухѣ. Дня черезъ 2 появились первые кристаллы и скоро приблизительно $^2/_3$ вещества закристаллизовалось. Кристаллы были отдѣлены отъ жидкости на пористой пластинѣ, перекристаллизованы изъ эфира и имѣли температуру плавленія 119°—120°. Въ этомъ веществѣ былъ опредѣленъ азотъ.

0,113 гр. вещества при сожженіи по Дюма дали 9,5 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при 741,5 мм. давленія и при 18,5°, т. е. найдено 9,45% N.
Для $C_4H_6O_2NO_2OH$ по теоріи слѣдуетъ 9,4% N.

Кромѣ того, было получено при нагрѣваніи съ уксуснымъ ангидридомъ ацетильное производное. Итакъ, при стояніи на воздухѣ жидкій продуктъ присоединенія азотноватой окиси къ кротоновой кислотѣ постепенно переходитъ въ кристаллическую нитрооксикислоту. Причиной такого перехода, по моему мнѣнію, слѣдуетъ считать влажность воздуха, по крайней мѣрѣ, на это указываетъ слѣдующій опытъ.

Въ колбу, запертую отводной трубкой, наполненной азотнокислымъ кальціемъ, была помѣщена свѣжеперегнанная кротоновая кислота, растворенная въ петролейномъ эфирѣ, высушенномъ тщательно сѣрнонатріевой солью. Послѣ охлажденія раствора снѣговой водой въ колбу былъ прилитъ небольшими порціями высушенный прокаленнымъ мѣднымъ купоросомъ растворъ азотноватой окиси въ петролейномъ эфирѣ. Реакція шла, какъ обыкновенно, т. е. вскорѣ

---

[1]) Изъ неопубликованной моей работы надъ присоединеніемъ азотноватой окиси къ фумаровоэтильному эфиру.

выпалъ слой маслообразного вещества. Тогда колба, запертая трубкой съ азотнокислымъ кальціемъ, оставлена стоять 5 дней въ холодной водѣ. На днѣ появилось только ничтожное количество кристалловъ нитрооксимасляной кислоты. Еще черезъ недѣлю трубка съ азотнокислымъ кальціемъ была удалена, и тогда черезъ 2 дня вся масса закристаллизовалась.

Изъ этого опыта, мнѣ кажется, можно вывести заключеніе, что вода играетъ существенную роль въ процессѣ образованія кристаллической нитрооксимасляной кислоты, но количество воды должно быть очень незначительно; если же прибавить избытокъ ея, то наступаетъ другая реакція, и частица кислоты разрывается въ томъ мѣстѣ, гдѣ была двойная связь въ исходной кислотѣ, въ результатѣ же получаются безазотистыя кислоты меньшаго молекулярнаго вѣса. Такъ, я подвергъ дѣйствію азотноватой окиси растворъ въ петролейномъ эфирѣ кротоновоэтильнаго эфира и получилъ продуктъ присоединенія въ видѣ буроватого масла, по свойствамъ ничѣмъ не отличающагося отъ описаннаго выше. Никакихъ газовъ этотъ продуктъ при стояніи не выдѣлялъ. Черезъ сутки, желая вызвать реакцію, подобную описанной выше, я прибавилъ къ продукту нѣсколько капель воды. Жидкость тотчасъ же позеленѣла, стала слабо разогрѣваться, и изъ нея выдѣлялись газы, которые, собранные надъ водой, оказались угольнымъ ангидридомъ и окисью азота. Черезъ сутки въ нижнемъ слоѣ выдѣлилось очень много ланцетовидныхъ кристалловъ. Кристаллы, отдѣленные отъ масла, имѣли кислую реакцію, не содержали азота, плохо растворимы въ сѣрномъ эфирѣ, довольно хорошо въ горячемъ уксусномъ эфирѣ, изъ котораго выдѣляются въ видѣ прекрасно образованныхъ прозрачныхъ призмъ до 1 сант. длиной. Перекристаллизованные изъ уксуснаго эфира, кристаллы эти вывѣтриваются въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой и становятся матовыми. Съ хлористымъ кальціемъ это вещество даетъ соль, нерастворимую въ уксусной кислотѣ, растворяющуюся въ соляной и вновь выпадающую при нейтрализаціи солянокислаго раствора амміакомъ. Температура плавленія этого вещества была 186°—187°, т. е. получилась щавелевая кислота. Кромѣ ея была найдена въ продуктѣ дѣйствія воды уксусная кислота, по образованію запаха уксусноэтильнаго эфира при нагрѣваніи со спиртомъ.

Очевидно, что прибавленная вода, давши съ избыткомъ азотноватой окиси азотную кислоту, способствовала окисленію тѣхъ атомовъ углерода, къ которымъ былъ присоединенъ окисленный азотъ.

Возстановленіе продукта присоединенія азотноватой окиси къ кротоновоэтильному эфиру производилось совершенно такъ, какъ указано при акриловомъ эфирѣ, т. е. къ олову (количество котораго разсчитывалось такъ, что на частицу продукта присоединенія взято 6 атомовъ олова), облитому дымящей соляной кислотой, по каплямъ прибавлялся продуктъ присоединенія. Каждая капля реагировала съ большимъ выдѣленіемъ тепла и какого-то газа. Этотъ газъ, пропущенный въ трубку, охлажденную снѣгомъ съ солью, оказался хлористымъ этиломъ. По прибавленіи всего количества продукта присоединенія всегда большая часть олова оказывалась нерастворившейся. Прозрачный растворъ, слитый съ избытка олова, разбавлялся водой, обработывался сѣроводородомъ для удаленія олова, затѣмъ кипятился съ окисью свинца для удаленія хлористаго водорода и амміака; свинецъ, перешедшій въ растворъ, вновь удалялся сѣроводородомъ, а для удаленія послѣднихъ слѣдовъ соляной кислоты растворъ нагрѣвался съ окисью серебра, при чемъ замѣчалось появленіе металлическаго зеркала на стѣнкахъ колбы. По удаленіи растворившагося серебра сѣроводородомъ, фильтратъ отъ сѣрнистаго серебра выпаривался сначала на водяной банѣ, а потомъ въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой. Получилась густая бурая жидкость, которая при стояніи вся закристаллизовалась. Для удаленія пропитывающаго кристаллы бураго некристаллизующагося вещества, масса была обработана 75% спиртомъ, который хорошо растворяетъ смолистыя вещества. Промытыхъ такимъ образомъ кристалловъ было получено изъ 35 гр. продукта присоединенія 10 гр., т. е. около 50%. Впрочемъ, такіе хорошіе выходы основанія получаются не всегда. Повидимому, чѣмъ меньшими порціями продуктъ присоединенія приливается къ двухлористому, т. е. чѣмъ медленнѣе производится возстановленіе, тѣмъ бо̀льшіе получаются выходы продукта возстановленія; такъ, напр., изъ 35 гр. продукта присоединенія при быстромъ его возстановленіи получено было только 3,5 гр. основанія, т. е. около 18%.

Полученный такимъ образомъ продуктъ возстановленія, нѣсколько разъ перекристаллизованный изъ горячей воды, въ которой онъ растворяется значительно лучше, чѣмъ въ холодной, представляетъ изъ себя хорошо образованные кристаллы (ромбики), сильно дѣйствующіе на поляризованный лучъ свѣта. При медленномъ нагрѣваніи онъ плавится при 229°—230° съ разложеніемъ и предварительнымъ сильнымъ побурѣніемъ. Вещество это не растворимо въ абсолютномъ спиртѣ, хлороформѣ и эфирѣ, хорошо

растворимо въ горячей водѣ, менѣе въ холодной и водномъ 50% спиртѣ.

Опредѣленіе растворимости было произведено слѣдующимъ образомъ. Вещество, бывшее въ прекрасныхъ большихъ кристаллахъ, растерто въ мелкій порошокъ. Послѣдній былъ облитъ водой, имѣвшей температуру выше 20°, и оставленъ стоять при этой температурѣ около 3 часовъ. При непрерывномъ побалтываніи растворъ медленно охлажденъ до 14° и вновь оставленъ стоять около 30 минутъ; затѣмъ часть раствора была быстро отфильтрована черезъ сухой фильтръ во взвѣшенный стаканчикъ. Вода выпарена, а остатокъ высушенъ до постояннаго вѣса при 85°.

Раствора взято 4,1490 гр. Послѣ высушиванія до постояннаго вѣса получено сухого вещества 0,1430 гр. Откуда вычислено, что въ 2,8 воды растворяется при 14° одна часть продукта возстановленія.

По своимъ свойствамъ этотъ продуктъ возстановленія, не смотря на нейтральную реакцію на лакмусъ, оказался кислотой; такъ, при выпариваніи его воднаго раствора, пересыщеннаго амміакомъ, была получена аммоніевая соль, кристаллизующаяся въ сильно дѣйствующихъ на поляризованный лучъ свѣта кристаллахъ. При нагрѣваніи ея въ капиллярѣ при 224° замѣчается выдѣленіе какихъ-то капель на стѣнкахъ трубочки, при 233° вещество желтѣетъ, а при 246° плавится съ разложеніемъ.

Водный растворъ аммоніевой соли окрашивается желѣзнымъ купоросомъ въ желтый цвѣтъ, не даетъ осадковъ съ $AgNO_3$, $Hg(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $ZnSO_4$.

Водный растворъ продукта возстановленія при кипяченіи его съ основной углекислой мѣдью выдѣляетъ изъ послѣдней угольный ангидридъ, при чемъ жидкость окрашивается въ интенсивный синій цвѣтъ (болѣе густой, чѣмъ цвѣтъ Фелинговой жидкости). При выпариваніи этого синяго раствора получается стекловидная масса, при быстромъ же охлажденіи сильно сгущенной жидкости мѣдная соль выдѣляется въ видѣ очень мелкихъ синихъ игольчатыхъ кристалловъ.

Продуктъ возстановленія, тщательно очищенный кристаллизаціей изъ горячей воды, стоявшій около 10 дней въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой, былъ анализированъ.

1) 0,1677 гр. вещества при высушиваніи при 100° потеряли въ вѣсѣ 0,0129 гр. т. е. 7,68% H_2O и при сожженіи съ окисью мѣди дали 0,104 гр. H_2O и 0,2304 гр. CO_2 или на водное вещество 7,74% H и 37,47% C.

2) 0,1866 гр. вещества дали 0,1274 гр. H_2O и 0,2517 гр. CO_2, т. е. 7,59% H и 36,81% C.

3) 0,1599 гр. вещества дали 0,1088 гр. H_2O и 0,2164 гр. CO_2, т. е. 7,56% H и 36,91% C.

4) 0,1255 гр. вещества, высушеннаго до постояннаго вѣса при 105°, дали 13,3 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при 752 мм. давленія и при 16°, т. е. 12,21%.

5) 0,1827 гр. вещества при высушиваніи при 100°—103° потеряли въ вѣсѣ 0,0132 гр., т. е. 7,22% H_2O.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса было произведено по способу Рауля съ приборомъ Ландсбергера по повышенію температуры кипѣнія воднаго раствора.

6) Количество растворителя 13,02 гр.; количество вещества 0,1673, наблюдено повышеніе температуры кипѣнія 0,06°, вычисленный на основаніи этихъ данныхъ молекулярный вѣсъ равенъ 111.

7) Количество растворителя 21,37 гр.; вещества взято 0,4409 гр., получено повышеніе температуры кипѣнія 0,09°. Откуда молекулярный вѣсъ 119.

Вычислено для $C_4H_9NO_3.{}^1/_2H_2O$.		Найдено.			
H_2O	7,03%	H_2O	5) 7,22	1) 7,68	
C	37,5 %	C	1) 37,47	2) 36,81	3) 36,91
H	7,8 %	H	1) 7,74	2) 7,59	3) 7,56
N (на безводн.)	11,76%	N (на безводн.)	4) 12,21		
Молекулярн. в.	119	Молекулярн. в.	6) 111	7) 119	

Такимъ образомъ, какъ аналитическія данныя, такъ и опредѣленіе молекулярнаго вѣса и свойства вещества указываютъ, что при возстановленіи въ указанныхъ выше условіяхъ продукта присоединенія азотноватой окиси къ кротоновоэтильному эфиру получается свободная амидооксимасляная кислота, т. е. возстановленіе продукта сопровождается его омыленіемъ, какъ это наблюдалось и при акриловометильномъ эфирѣ.

Хлористоводородная соль этой амидооксимасляной кислоты была приготовлена тѣмъ же способомъ, какъ это описано для амидооксипропіоновой кислоты, т. е. осажденіемъ ея изъ крѣпкаго солянокислаго раствора смѣсью спирта съ эфиромъ. Полученная такимъ образомъ хлористоводородная соль является довольно хорошо кристаллизующимся веществомъ, плавящимся 147°—150°, легко растворимымъ въ водѣ. Въ отдѣленной отъ маточнаго раствора на пористой пластинкѣ и высушенной затѣмъ въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой соли былъ опредѣленъ хлоръ.

0,2473 гр. вещества дали 0,2371 гр. хлористаго серебра, т. е. 23,07% Cl. Для $C_4H_6O_2NH_2OHHCl$ требуется 22,8% Cl.

*

Попытка получить хлороплатинатъ амидооксимасляной кислоты совершенно не удалась. При смѣшеніи крѣпкаго солянокислаго раствора амидокислоты съ воднымъ растворомъ хлорной платины выпадаетъ обильный осадокъ хлороплатината аммонія, т. е. происходитъ отщепленіе амміака; замѣна воднаго раствора хлорной платины спиртовымъ не дала лучшихъ результатовъ. Подобное явленіе было замѣчено Буво и Валемъ [1]), которые, дѣйствуя крѣпкой соляной кислотой на холоду или слабой при нагрѣваніи на этильный эфиръ амидодиметилакриловой кислоты

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}{-}CO_2C_2H_5$$

нашли, что отскакиваетъ амміакъ въ видѣ хлористаго аммонія и при этомъ получается этильный эфиръ диметилпировиноградной кислоты. Вѣроятно, при этомъ получается непрочный промежуточный продуктъ состава

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{-}CO_2C_2H_5,$$

который изомеризуется въ

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{||}{C}}{-}CO_2C_2H_5.$$

Если реакція идетъ подобнымъ же образомъ и при амидооксимасляной кислотѣ, то слѣдовало бы ждать αβ диоксимасляной кислоты

$$CH_3.\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}.\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}.CO_2H.$$

Поэтому фильтратъ отъ хлороплатината аммонія, получившагося при дѣйствіи хлорной платины на амидооксимасляную кислоту, былъ обработанъ сѣроводородомъ, затѣмъ для удаленія соляной кислоты и амміака окисью серебра при кипяченіи, причемъ наблюдалось выдѣленіе серебрянаго зеркала. Фильтратъ отъ хлористаго серебра насыщенъ сѣроводородомъ и по удаленіи сѣрнистаго серебра выпаренъ до малаго объема. Оставленный въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой онъ не закристаллизовался при стояніи около мѣсяца. Такимъ образомъ относительно дѣйствія хлорной платины на амидооксимасляную кислоту ничего опредѣленнаго сказать нельзя, ибо αβ-оксимасляная кислота, полученная Меликовымъ [2]), кристаллизуется въ призмахъ, вывѣтривающихся

---

[1]) Bouveault et Wahl. Bul. de la soc. Ch. Paris *1901.* 25, 1031.

[2]) Lieb. Ann. 234, 208.

надъ сѣрной кислотой, а съ другой стороны возстановленіе окиси серебра при кипяченіи является характерной реакціей на αβ-оксимасляную кислоту.

Все то, что было сказано относительно возстановленія продукта присоединенія азотноватой окиси къ кротоновоэтильному эфиру, до мельчайшихъ подробностей относится и къ возстановленію кристаллической нитрооксимасляной кислоты.

Относительно строенія полученной мною амидооксикислоты a priori нельзя было сдѣлать никакихъ предположеній; съ одинаковой легкостью могла получиться α-амидо-β-оксимасляная кислота и α-окси-β-амидомасляная. Въ литературѣ имѣется указаніе на одну кислоту нормальнаго строенія формулы $C_4H_9NO_3$, которая была получена Меликовымъ [1]) изъ β-метилглицидной кислоты $CH_3CH{-}{-}CHCO_2H$ (эпоксидный мостик —O— между двумя атомами CH)

нагрѣваніемъ ея при 100° съ насыщеннымъ воднымъ амміакомъ 2—3 часа. Этому соединенію Меликовъ безъ достаточнаго основанія придаетъ формулу $CH_3CHNH_2CHOHCO_2H$. Относительно же свойствъ указываетъ только на растворимость въ водѣ, которую онъ нашелъ слѣд.: при 23° одна часть вещества растворяется въ 8,1 ч. воды, а при 15° въ 25,2 ч. На основаніи столь неполныхъ данныхъ не было никакой возможности высказаться ни за тождественность, ни за различіе полученныхъ мною и Меликовымъ амидооксимасляныхъ кислотъ.

Для выясненія строенія моей кислоты я прибѣгъ къ способу возстановленія, который Фишеръ съ такимъ успѣхомъ примѣнилъ для рѣшенія вопроса о строеніи серина и изосерина [2]).

Для этого 1,25 гр. амидооксимасляной кислоты нагрѣвались въ запаянной трубкѣ съ 0,4 гр. краснаго фосфора и 12 к. с. іодистоводородной кислоты уд. в. 1,96 въ теченіе $5^1/_2$ часовъ при 168°—169°. По окончаніи нагрѣванія содержимое трубки было окрашено въ буроватый цвѣтъ отъ выдѣлившагося іода. Затѣмъ полученная жидкость разбавлена водой до 500 к. с. и кипятилась съ окисью свинца до тѣхъ поръ, пока не исчезла кислая реакція. Растворъ, отдѣленный фильтрованіемъ отъ іодистаго свинца, обработанъ сѣроводородомъ. Фильтратъ отъ выдѣлившагося сѣрнистаго свинца сгу-

---

[1]) Lieb. Ann. **234**, 208.

[2]) Смотри мою статью объ дѣйствіи окисловъ азота на акриловую кислоту. Ж. Р. Х. О. 35, 364.

щался на водяной банѣ до кристаллизаціи, при чемъ были собраны три фракціи, которыя были перекристаллизованы изъ воды. Первая отъ начала кристаллизаціи фракція имѣетъ видъ тонкихъ пластинокъ, сильно дѣйствующихъ на поляризованный лучъ свѣта. При нагрѣваніи въ капиллярѣ эти пластинки при нагрѣваніи до 245° желтѣютъ и вполнѣ плавятся съ выдѣленіемъ газовъ и образованіемъ кристаллическаго возгона при 272°; вторая фракція по внѣшнему виду не отличалась отъ первой и плавилась 264° — 268°, третья плавилась при 259°—260°. Послѣдняя фракція подъ микроскопомъ оказалась не вполнѣ однороднымъ веществомъ и содержала нѣкоторое количество кристалловъ неизмѣненной амидооксимасляной кислоты.

На основаніи происхожденія полученной такимъ образомъ амидокислоты изъ кротоновой кислоты, которая имѣетъ двойную связь въ положеніи $\alpha\beta$, можно было ждать полученія или α-амидомасляной кислоты или β-амидомасляной. Первая была получена Фриделемъ и Махукой [1]) при нагрѣваніи α-броммасляной кислоты съ амміакомъ и описана кристаллизующейся въ листочкахъ. Что же касается ея температуры плавленія, то послѣдняя не указана. Я приготовилъ ее по способу Фриделя и Махуки и опредѣлилъ ея температуру плавленія, причемъ она, 3 раза перекристаллизованная изъ воды, при нагрѣваніи въ капиллярѣ при 250° начинаетъ желтѣть и плавится съ разложеніемъ при 272° (при медленномъ нагрѣваніи) и при этомъ разлагаясь съ выдѣленіемъ газовъ, даетъ кристаллическій возгонъ.

Что касается β-амидомасляной кислоты, то она описывается кристаллизующейся въ листочкахъ, чрезвычайно легко расплывающихся.

Такимъ образомъ при сравненіи амидокислоты, полученной мною при возстановленіи амидооксимасляной кислоты, не можетъ быть никакого сомнѣнія, что α-амидомасляная кислота и мой продуктъ возстановленія вполнѣ одинаковы, на что указываетъ одна и та же температура плавленія и неспособность продукта возстановленія расплываться, что характерно для β кислоты. А если это такъ, то и исходное вещество имѣло амидо группу въ α положеніи, т. е. было α-амидо-β-оксимасляной кислотой. Если же на основаніи строенія продукта возстановленія заключить о строеніи нитрооксимасляной

---

[1]) Friedel und Machuca, Lieb. Ann. Spl. 2, 73.

кислоты, то послѣдней необходимо придать строеніе α-нитро-β-оксимасляной кислоты, т. е. $CH_3CH(OH)CH(NO_2)CO_2H$.

Дѣйствіе азотноватой окиси на изокротоновую кислоту.

Отношеніе между кротоновой и изокротоновой кислотами въ настоящее время принимается такимъ же, какъ и отношеніе ангеликовой и тиглиновой, олеиновой и элаидиновой, эруковой и брассидиновой. Различіе между ними сводится къ различію въ пространственномъ расположеніи отдѣльныхъ группъ. Въ частности кротоновой кислотѣ дается строеніе $\begin{matrix} H-C-CO_2H \\ \| \\ H-C-CH_3 \end{matrix}$, а изокротоновой $\begin{matrix} H-C-CO_2H \\ \| \\ CH_3-C-H \end{matrix}$. Эти всѣ кислоты попарно переходятъ другъ въ друга такимъ образомъ, что кислота, имѣющая низшую температуру плавленія, переходитъ въ кислоту съ болѣе высокой температурой плавленія. Переходъ олеиновой въ элаидиновую и эруковой въ брассидиновую совершается очень легко: слѣды окисловъ азота оказываются достаточными для этого превращенія; для первыхъ же двухъ паръ кислотъ, кротоновой и изокротоновой, неизвѣстно случаевъ изомеризаціи подъ вліяніемъ окисловъ азота, перегруппировка же вызывается болѣе или менѣе продолжительнымъ нагрѣваніемъ. Въ виду этого интересно было для болѣе полнаго параллелизма испытать отношеніе изокротоновой кислоты къ азотноватой окиси, при чемъ можно было ждать, что, если произойдетъ изомеризація, реакція пойдетъ въ двѣ фазы: сперва изокротоновая кислота перейдетъ въ кротоновую, а затѣмъ послѣдняя дастъ съ азотноватой окисью продуктъ присоединенія. Чтобы удобнѣе было слѣдить за ходомъ реакціи, я поставилъ 2 параллельныхъ опыта съ изокротоновой кислотой и кротоновой.

Были взяты совершенно одинаковыя коническія колбы; въ № 1 помѣщено 7 гр. изокротоновой кислоты отъ Кальбаума, 60 к. с. петролейнаго эфира, въ колбу № 2 — 7 гр. кротоновой кислоты и 60 к. с. петролейнаго эфира.

Обѣ колбы рядомъ погружены были въ сосудъ съ ледяной водой и охлаждены до 0°. О температурѣ я судилъ по погруженнымъ внутрь колбъ термометрамъ. При охлажденіи большая часть кротоновой кислоты выпала въ видѣ мелкихъ кристалловъ, потому что растворимость ея въ холодномъ петролейномъ эфирѣ мала.

Привожу таблицу, которая указываетъ ходъ реакціи.

Время въ минутахъ отъ начала реакціи.	№ 1. Изокротоновая кислота.		№ 2. Кротоновая кислота.	
	Температура.	Явленія, наблюдавшіяся при реакціи.	Температура.	Явленія, наблюдавшіяся при реакціи.
0	0°	Прозрачная жидкость.	0°	Масса мелкихъ кристалловъ.
	Прибавл	ено по 5 к. с. 25%	раствора	N_2O_4 въ петрол. эфирѣ [1]).
15	0°	Прозр. растворъ желтоватозеленаго цвѣта.	0°	Жидкость надъ кристаллами желтобураго цвѣта.
	Прибавл	ено по 5 к. с. 25%	раствора	N_2O_4.
30	+ 1°	»	0°	»
40	+ 1°	Сильная муть. .	0°	»
	Прибавл	ено по 6 к. с. 25%	раствора	N_2O_4.
55	+ 1,5°	»	+ 1°	»
65	+ 1°	На днѣ капли зеленой жидкости .	+ 1°	»
	Прибавл	ено по 6 к. с. раст	вора	N_2O_4.
75	+ 1°	»	+ 1°	»
	Прибавл	ено по 8 к. с. раст	вора	N_2O_4.
130	+ 1°	На днѣ большой слой зелено бурой жидкости. . . .	+ 1°	Жидкость надъ кристаллами мутится.
	Ледъ изъ	воды, въ которой	стояли	колбы, удаленъ.
205	+ 3°	»	+ 3°	Количество кристалловъ кротоновой кислоты замѣтно уменьшилось, появился маленькій слой зеленоватожелтой жидк.
265	+ 5°		+ 5°	Почти всѣ кристаллы исчезли. Небольшой слой.
325	+ 6°	Изъ слоя выдѣляются газы.		Кристалловъ нѣтъ. Слой приб. вдвое меньше, чѣмъ у изокрот. кисл.
340	+ 7°	»	+ 7°	Слой по величинѣ равенъ съ изокрот. кисл.
400	+ 7°	Слой вспѣнивается отъ выдѣляющихся газовъ.	+ 7°	Слой слабо выдѣляетъ газы.
15 часовъ.		»		Замѣтно много кристалл. $CH_3CHONHCHNO_2CO_2H$.
22 часа.		Появл. слѣды крист. $CH_3CHONHCHNO_2CO_2H$.		Почти все закристаллизовалось въ крупные кристаллы.
36 часовъ.		Большая ч. слоя закристалливов. въ мелкіе кристаллы.		»

[1]) Растворъ азотноватой окиси охлажденъ до 0°.

Кристаллы, полученные въ колбѣ № 1, отдѣлены отъ пропитывающаго ихъ масла на пористой пластинкѣ и перекристаллизованы изъ уксуснаго эфира 2 раза. Нагрѣтые въ капиллярѣ они плавились, какъ и продуктъ присоединенія къ кротоновой кислотѣ, 119° — 121°; по кристаллической формѣ и по растворимости они ничѣмъ не отличались отъ вышеописанной нитрооксимасляной кислоты.

Въ нихъ былъ опредѣленъ азотъ по Дюма.

0,1105 гр. вещества дали 9,5 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при 20° и давленіи 743 мм. Найдено 9,57% N; для $CH_3CH(OH)CH(NO_2)CO_2H$ требуется 9,4% N.

Итакъ, въ результатѣ дѣйствія азотноватой окиси на кротоновую и изокротоновую кислоты получилось одно и то же вещество. Что же касается вопроса кротоновая-ли кислота переходитъ въ изокротоновую, или наоборотъ, то по аналогіи съ олеиновой и элаидиновой кислотами, слѣдовало бы думать, что кротоновая будетъ болѣе устойчивой формой, въ которую перейдетъ изокротоновая кислота. Между тѣмъ если обратить вниманіе на таблицу, то прежде всего бросается въ глаза, что изокротоновая кислота реагируетъ значительно легче, чѣмъ кротоновая: черезъ $1^1/_2$ часа послѣ начала реакціи процессъ присоединенія у первой оказывается уже законченнымъ, между тѣмъ какъ у второй онъ только что начался. Относительно же перехода получившихся продуктовъ присоединенія въ нитрооксимасляную кислоту, то тутъ замѣчается болѣе быстрое теченіе реакціи у кротоновой кислоты. Отсюда, мнѣ думается, можно сдѣлать слѣдующій выводъ относительно дѣйствія азотноватой окиси на изокротоновую кислоту. Изокротоновая кислота присоединяетъ азотноватую окись, сохраняя свое первоначальное пространственное расположеніе группъ, и даетъ продуктъ присоединенія различный сравнительно съ кротоновой кислотой. О возможности существованія двухъ различныхъ для кротоновой и изокротоновой кислотъ продуктовъ присоединенія N_2O_4 можно заключить по аналогіи съ дѣйствіемъ хлора или брома на эти кислоты. Затѣмъ при стояніи продукта присоединенія во влажномъ воздухѣ происходитъ изомеризація въ кротоновую форму, выдѣленіе окисловъ азота и присоединеніе элементовъ воды, причемъ получается одинъ и тотъ же продуктъ, что и изъ кротоновой кислоты. Что перегруппировка продукта присоединенія происходитъ не въ началѣ дѣйствія азотноватой окиси, а при стояніи видно изъ того, что превращеніе маслянистаго вещества въ кристаллическую нитрооксимасляную

масляную кислоту значительно затягивается сравнительно съ продуктомъ присоединенія къ кротоновой кислотѣ.

Основаніе, полученное при возстановленіи продукта присоединенія къ изокротоновой кислотѣ, по внѣшнему виду и по температурѣ плавленія 228°—230° оказалось одинаковымъ съ вышеописанной α-амидо β-оксимасляной кислотой.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Сельско-Хозяйственнаго Института.

О дѣйствіи азотноватой окиси на кислоты ряда $C_nH_{2n-2}O_2$.

И. В. Егорова.

(*Статья третья*).

О дѣйствіи азотноватой окиси на метакриловую кислоту.

Метакриловая кислота $CH_2 = \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}.CO_2H$ была получена по разработанному Рудольфомъ Фиттигомъ [1]) способу слѣдующимъ образомъ. Цитраконовый ангидридъ [2]) растворялся въ $1^1/_2$ объемахъ дымящей бромистоводородной кислоты. Растворъ помѣщался въ банку съ хорошо притертой пробкой и оставлялся стоять при обыкновенной температурѣ до тѣхъ поръ, пока не переставало замѣчаться увеличеніе кристаллическаго осадка, на что требовалось въ моихъ опытахъ отъ 7 до 10 дней. Выходъ кристаллическаго вещества былъ такой: изъ 81 гр. цитраконоваго ангидрида получилось 110 гр. бромпировинной кислоты. Кристаллы, освобожденные отъ маточнаго раствора отсасываніемъ на азбестовомъ фильтрѣ,

---

[1]) Rudolph Fittig, Lieb. Ann. *1877*. 188, 81.

[2]) Цитраконовый ангидридъ готовился перегонкой высушенной при 100° лимонной кислоты. Получившійся при этомъ перегонъ вновь перегонялся съ термометромъ и собиралась фракція, начиная съ 120°, когда появлялось масло, тонущее въ водѣ и въ ней не растворяющееся. Изъ 400 гр. лимонной кислоты получено 104 гр. цитраконового ангидрида.

растворялись въ холодной водѣ и нейтрализовались избыткомъ соды. Щелочной растворъ нагрѣвался на голомъ огнѣ. Время отъ времени приходилось прибавлять еще нѣкоторое количество соды. При кипяченіи замѣчается обильное выдѣленіе углекислаго газа, такъ что весь растворъ пѣнится. Послѣ прекращенія выдѣленія CO_2 жидкость подкислялась сѣрной кислотой, и метакриловая кислота отгонялась водянымъ паромъ. Перегонъ насыщался осажденнымъ углекислымъ кальціемъ и выпаривался до-суха. При этомъ, такъ какъ при выпариваніи кальціевая соль разлагается, и метакриловая кислота можетъ улетать съ парами воды, всегда прибавлялся небольшой избытокъ $CaCO_3$. Сухая кальціевая соль разлагалась слабой соляной кислотой и экстрагировалась эфиромъ. По отгонкѣ эфира на водяной банѣ метакриловая кислота перегонялась. При этомъ почти съ самаго начала перегонки стало замѣтно образованіе бѣлаго твердаго полимера, количество котораго столь быстро увеличилось, что удалось перегнать только около $^1/_4$ всей кислоты. Такой плохой выходъ метакриловой кислоты, зависящій отъ ея наклонности полимеризоваться, нужно приписать избытку прибавленной соляной кислоты, способствующей полимеризаціи. Поэтому во всѣхъ послѣдующихъ опытахъ я поступалъ такъ, что эфирную вытяжку метакриловой кислоты, содержащую избытокъ соляной кислоты, я взбалтывалъ съ сухимъ метакриловокислымъ серебромъ и тотчасъ же пускалъ въ работу.

14 гр. перегнанной метакриловой кислоты были растворены въ 3 объемахъ петролейнаго эфира. Растворъ получился почти прозрачный. Къ такому раствору, охлажденному снѣговой водой, прибавлялся понемногу растворъ 20 гр. азотноватой окиси въ петролейномъ эфирѣ. За ходомъ реакціи я слѣдилъ по термометру, погруженному въ растворъ метакриловой кислоты. При этомъ при всякомъ новомъ приливаніи азотноватой окиси температура съ 0°—2° подымалась до 12°—15°, но сейчасъ же падала до 3°—4°. Вскорѣ вся жидкость окрасилась въ темносиній цвѣтъ, а на днѣ колбы появилось темносинее масло. При дальнѣйшемъ прибавленіи азотноватой окиси верхній слой сталъ зеленымъ при отраженномъ свѣтѣ, а при проходящемъ краснымъ, а нижній, все увеличиваясь, оставался синимъ. Затѣмъ вскорѣ изъ нижняго слоя начали выдѣляться пузырьки газа. При побалтываніи выдѣленіе газа замѣтно увеличилось, такъ что слой сильно вспѣнился; сколько-нибудь замѣтнаго повышенія температуры при этомъ не наблюдалось. Атмосфера внутри колбы была бураго цвѣта, газы же, собранные надъ водой,

содержали большое количество угольнаго ангидрида; окиси азота не было найдено.

Колба съ продуктомъ реакцiи оставлена стоять 4 дня въ водѣ, но при этомъ никакихъ кристалловъ не появилось. Затѣмъ нижнiй слой отдѣленъ дѣлительной воронкой, и часть его поставлена въ пустоту надъ сѣрной кислотой, натристой известью и стружками параффина. Вынутое изъ пустоты черезъ 3 мѣсяца вещество это представляло изъ себя густое масло блѣдножелтаго цвѣта. При нагрѣванiи въ пробиркѣ оно разлагалось съ выдѣленiемъ окисловъ азота; въ ѣдкихъ щелочахъ растворялось съ бурожелтымъ цвѣтомъ.

Въ такомъ веществѣ былъ опредѣленъ азотъ.

Навѣска 0,2007 гр. при сожиганiи въ закрытой трубкѣ по Дюма дала 19,2 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при 18° и давленiи 740 мм., т. е. 10,75% N.

Для $C_4H_6O_2(NO_2)_2$ требуется 15,73% N

Для $C_4H_6O_2NO_2OH$ требуется 9,4% N.

Такимъ образомъ на основанiи анализа можно видѣть, что при дѣйствiи азотноватой окиси на метакриловую кислоту получается смѣсь продуктовъ присоединенiя $C_4H_6O_2(NO_2)_2$ и $C_4H_6O_2NO_2OH$.

Возстановленiе продукта присоединенiя окисловъ азота къ метакриловой кислотѣ. Продуктъ присоединенiя окисловъ азота къ метакриловой кислотѣ былъ возстановленъ такъ, какъ было описано раньше при акриловой и кротоновой кислотахъ, и подвергнутъ тѣмъ же самымъ операцiямъ для полученiя свободнаго основанiя. Полученное такимъ образомъ вещество кристаллизуется изъ воды въ ромбикахъ и очень хорошо образованныхъ косыхъ четырехгранныхъ призмахъ, очень сильно дѣйствующихъ на поляризованный лучъ свѣта. Вещество это сравнительно легко растворимо въ горячей водѣ и очень плохо въ холодной и въ 50% винномъ спиртѣ. Опредѣленiе растворимости было произведено такъ, что нѣкоторое количество три раза перекристаллизованнаго вещества облито такимъ количествомъ горячей воды, что часть кристалловъ осталась нерастворенной. Затѣмъ при постоянномъ помѣшиванiи растворъ охлажденъ до 15°. Часть раствора взята пипеткой и отфильтрована черезъ сухой фильтръ во взвѣшенный стаканчикъ. Растворъ выпаренъ въ воздушной банѣ и остатокъ высушенъ до постояннаго вѣса при 100°.

Раствора взято 6,4975 гр., сухого вещества получено 0,0393 гр. Откуда вычислено, что 1 часть вещества растворяется при 15° въ 164,3 частяхъ воды.

Вещество это при нагрѣванiи въ капиллярѣ при 253° слабо желтѣетъ, при 276° плавится съ разложенiемъ и предварительнымъ

сильнымъ почернѣніемъ; перекристаллизованное 2 раза изъ горячей воды и продержанное въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой до постояннаго вѣса, оно было анализировано.

0,145 гр. вещества при сожженіи по Дюма дали 15,2 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при 18° и давленіи 747 мм., т. е. получено 11,89% N.

0,2307 гр. при сожженіи съ окисью мѣди дали 0,1479 гр. воды и 0,3373 гр. угольнаго ангидрида, что отвѣчаетъ 39,87% C и 7,12% H.

Для вещества формулы $C_4H_9O_3N$

	Требуется	Найдено
C	40,3%	39,87%
H	7,5%	7,12%
N	11,76%	11,89%.

Кромѣ того было сдѣлано опредѣленіе молекулярнаго вѣса по методу Рауля съ приборомъ Ландсбергера по повышенію температуры кипѣнія воднаго раствора.

0,3768 гр. вещества растворены въ 38,19 гр. воды. Повышеніе температуры кипѣнія было 0,06°. Молекулярный вѣсъ, вычисленный на основаніи этихъ данныхъ, равняется 90. Для вещества формулы $C_4H_9O_3N$ молек. в.=119.

Вещество даетъ хлористоводородную соль, плавящуюся при 132°—134°. Соль эта была получена выпариваніемъ воднаго раствора основанія съ избыткомъ соляной кислоты въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой.

Водный растворъ хлористоводородной соли основанія, смѣшанный съ избыткомъ хлорной платины, былъ выпаренъ въ эксикаторѣ. Полученная кристаллическая масса была для удаленія избытка хлорной платины обработана спиртомъ; при этомъ растворилась не только хлорная платина, но и частью хлороплатинатъ. Оставшіеся кристаллы растворены въ водѣ и поставлены въ пустоту надъ сѣрной кислотой, причемъ для предупрежденія образованія крупныхъ таблицеобразныхъ кристалловъ, образовывать которые хлороплатинатъ показываетъ наклонность, растворъ время отъ времени побалтывался. Такимъ образомъ получены были тонкія призмы, дѣйствующія на поляризованный лучъ свѣта и плавящіяся съ разложеніемъ 199°—200°.

Въ хлороплатинатѣ, высушенномъ до постояннаго вѣса при 112°, была опредѣлена платина.

1) 0,2392 гр. платината дали при сжиганіи 0,0716 гр. платины, т. е. 29,97%.

2) 0,2795 гр. платината дали 0,0843 гр. платины, т. е. 30,16%.

Для соединенія $(C_4H_6O_2NH_2OHHCl)_2PtCl_4$

	Требуется	Найдено I	Найдено II
Pt	30,07%	29,97%	30,16%.

На основанiи данныхъ анализа какъ свободнаго основанiя, такъ и его хлороплатината, нѣтъ никакого основанiя сомнѣваться, что при возстановленiи продукта присоединенiя окисловъ азота къ метакриловой кислотѣ получается амидооксиметилпропiоновая кислота.

Амидооксиметилпропiоновая кислота уже давно была получена Меликовымъ [1]) при нагрѣванiи въ запаянныхъ трубкахъ α-метилглицидной кислоты съ насыщеннымъ при 0° воднымъ амміакомъ. Изъ свойствъ полученнаго такимъ способомъ соединенiя Меликовъ указываетъ только на растворимость. Полученная имъ амидооксиметилпропiоновая кислота растворялась 1 ч. въ 182 частяхъ воды при 15°.

Судя по растворимости и по отсутствiю сладкаго вкуса можно думать, что моя кислота и Меликова тождественны.

Такъ какъ по способу полученiя кислота Меликова съ одинаковымъ правомъ могла быть какъ β-амидо, такъ и α-амидооксиметилпропiоновой кислотой, т. е. могла имѣть строенiе

$$CH_2NH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}OH—COOH \text{ или такое } CH_2OH—\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}NH_2—COOH,$$

то тождественность моей кислоты съ кислотой Меликова вопросъ не разрѣшала.

Поэтому пришлось прибѣгнуть къ возстановленiю по Фишеру дѣйствiемъ iодистаго водорода и фосфора. При нагрѣванiи при 125° 1,5 гр. амидооксикислоты съ 0,5 гр. краснаго фосфора и 10 к. с. HJ уд. в. 1,96 въ теченiе 8 часовъ былъ полученъ прозрачный растворъ, въ которомъ замѣтны кристаллы iодистаго фосфонiя. Растворъ былъ сильно (до 500 к. с.) разбавленъ водой и кипятился въ фарфоровой чашкѣ до исчезновенiя кислой реакцiи и запаха фосфористаго водорода.

Затѣмъ прозрачный растворъ отдѣленъ отъ iодистаго свинца фильтрованiемъ, фильтратъ обработанъ сѣроводородомъ, сѣрнистый свинецъ отфильтрованъ, растворъ продукта возстановленiя сгущенъ сначала на паровомъ аппаратѣ, а потомъ въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой. Получилась прозрачная стеклообразная масса, въ которой не замѣтно было ни малѣйшаго слѣда кристалловъ. При попыткѣ вызвать образованiе кристалловъ прибавленiемъ къ водному раствору вещества спирта была получена клейкая масса, которая все-таки не кристаллизовалась.

---

[1]) Melikow. Lieb. Ann. 234, 208.

Итакъ, несомнѣнно вещество при нагрѣваніи съ HJ измѣнилось, ибо оно не кристаллизовалось, въ то время какъ исходная амидооксикислота имѣетъ сильную наклонность къ кристаллизаціи; съ другой стороны это не было какимъ-нибудь продуктомъ болѣе сильнаго, чѣмъ до амидокислоты, возстановленія, ибо оно содержало азотъ. Такимъ образомъ, съ большой вѣроятностью можно допустить, что данное вещество амидометилпропіоновая кислота. Для выясненія вопроса о строеніи полученнаго вещества и мѣстѣ амидогруппы, важно было бы сравнить его съ синтетическими амидометилпропіоновыми кислотами, которыхъ можетъ быть двѣ:

$$CH_2NH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CO_2H \text{ и } CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}NH_2—CO_2H.$$

Къ сожалѣнію первая кислота неизвѣстна. Вторая же была получена Гаусгоферомъ въ большихъ моноклиническихъ таблицахъ. Какъ видно, полученное мною вещество не походитъ на кислоту Гаусгофера, такъ что путемъ исключенія можно допустить, что она или имѣетъ другое строеніе или такъ загрязнена посторонними веществами, что не можетъ кристаллизоваться. Во всякомъ случаѣ, приходится допустить, что путемъ возстановленія рѣшить вопросъ о строеніи амидооксиметилпропіоновой кислоты не удалось.

Разрѣшеніе этого вопроса было достигнуто другимъ путемъ. Нѣсколько мѣсяцевъ назадъ Бамбергеръ [1]) показалъ, что амины и амидокислоты, имѣющіе группу—CH_2NH_2, при дѣйствіи на нихъ реактива, называемаго «sulfomonopersäure» даютъ гидроксамовыя кислоты, желѣзныя соли которыхъ имѣютъ красный или вишнево-красный цвѣтъ. Онъ получилъ эту цвѣтную реакцію между прочимъ съ изосериномъ. Я подвергъ описанную въ первой статьѣ амидооксипропіоновую кислоту указанной реакціи Бамбергера и получилъ ясное красное окрашиваніе, что еще разъ подтвердило, что мной дана была правильная формула продукту возстановленія продукта присоединенія N_2O_4 къ акриловой кислотѣ.

Этой же реакціи я подвергъ и амидооксиметилпропіоновую кислоту. Послѣ кипяченія 2—3 к. с. «sulfomonopersäure» [2]) съ нѣ-

---

[1]) Bamberger. Berl. Ber. *1903.* 710.

[2]) «Sulfomonopersäure» готовилась слѣдующимъ образомъ: 18 вѣсовыхъ частей растертаго въ порошокъ надсѣрнокислаго калія понемногу при постоянномъ растираніи въ фарфоровой ступкѣ вносилось въ теченіе 1 часа въ 20 вѣс. частей крѣпкой H_2SO_4. Затѣмъ, когда отдѣльная проба по разбавленіи ледяной водой и нейтрализаціи содой послѣ смѣшенія съ воднымъ растворомъ анилина давала очень мало желтобурыхъ продуктовъ окисленія анилина, а только одинъ

сколькими кристалликами амидооксикислоты въ теченіе $^1/_2$ минуты при прибавленіи къ охлажденному раствору слабаго раствора хлорнаго желѣза и одной капли очень слабой соляной кислоты было получено красное съ вишневымъ оттѣнкомъ окрашиваніе. Такъ какъ эту цвѣтную реакцію даютъ обыкновенно только тѣ амины, у которыхъ имѣется группа—CH_2NH_2 и въ рѣдкихъ случаяхъ амины съ группой—CH_2NH—, то относительно моей кислоты, гдѣ могла быть только или первичная или третичная группа, эта реакція является рѣшающей.

Итакъ, на основаніи всей совокупности свойствъ амидооксиметилпропіоновой кислоты, полученной при возстановленіи продукта присоединенія азотноватой окиси къ метакриловой кислотѣ, нужно признать ее имѣющей строеніе $CH_2NH_2—C(OH)—CO_2H$.

$$CH_2NH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}(OH)—CO_2H$$

Изъ органическаго отдѣленія химической лабораторіи Университета Св. Владиміра.

Синтезъ анизилоксипиваликовой кислоты.

Л. Байдаковскаго.

По реакціи проф. С. Н. Реформатскаго, при дѣйствіи цинка на смѣсь галоидныхъ эфировъ и алдегидовъ и, по разложеніи продукта реакціи водой, синтезируются эфиры вторичныхъ β-оксикислотъ.

Изъ ароматическихъ алдегидовъ, до настоящаго времени, съ съ успѣхомъ примѣнены были: бензойный [1]), куминовый [2]) и паратолуиловый [3]). Предварительные опыты съ салициловымъ алдегидомъ

нитрозобензолъ, легко улетающій при кипяченіи, густой продуктъ обрабатывался 80 ч. воды со льдомъ и въ такомъ видѣ сохранялся. Передъ пробой на CH_2NH_2 часть полученнаго раствора нейтрализовалась сухимъ поташемъ и тотчасъ-же пускалась въ реакцію. Слѣдуетъ отмѣтить, что цвѣтная реакція не всегда удавалась отъ невыясненной причины. (Arbeitsmethoden für Org.-Ch. Labor. Lassar-Cohn. 930.

[1]) Г. Даинъ. Ж. Р. Х. О. 28, 283.

[2]) Л. Сапожниковъ. Ibid. 31, 250. П. Григоровичъ. Ibid. 32, 324.

[3]) І. Цельтнеръ. Ibid. 34, 419.

и бромизомаслянымъ эфиромъ [1]) дали отрицательный результатъ, что можно было объяснить или вліяніемъ фенольнаго гидроксила, содержащагося въ салициловомъ алдегидѣ, или какими-либо другими причинами. Останавливаясь пока [2]) на первомъ предположеніи, интересно было примѣнить къ реакціи такія производныя оксиалдегидовъ, въ которыхъ водородъ гидроксила замѣщенъ на радикалъ. По опытамъ Мушинскаго [3]) оказалось, что пипероналъ очень легко вступаетъ въ реакцію и въ результатѣ получается соотвѣтствующая оксикислота. Но пипероналъ, какъ производное диоксиалдегида, нѣсколько далекъ отъ салициловаго алдегида; гораздо ближе къ нему стоитъ анисовый алдегидъ $C_6H_4(OCH_3).COH$. Поэтому, по предложенію проф. Реформатскаго, мы и предприняли изученіе дѣйствія цинка на смѣсь бромизомаслянаго эфира и анисоваго алдегида. Эта реакція должна протекать согласно слѣдующимъ схемамъ:

I. $(CH_3)_2CBr-COOC_2H_5+Zn=(CH_3)_2C(ZnBr)-COOC_2H_5$;

II. $(CH_3)_2C(ZnBr)-COOC_2H_5+C_6H_4(OCH_3)-COH=$
$=C_6H_4(OCH_3)-CH(OZnBr)-C(CH_3)_2-COOC_2H_5$;

III. $C_6H_4(OCH_3)-CH(OZnBr)-C(CH_3)_2-COOC_2H_5+2H_2O=$
$=C_6H_4(OCH_3)-CH(OH)-C(CH_3)_2-COOH+C_2H_5.OH+Zn(OH)Br$

Т. е. должна образоваться параанизилоксипивалиновая кислота. Предположенія эти вполнѣ подтвердились на опытѣ.

Полученіе оксикислоты и ея эфира.

Опытъ I. 96 гр. α-бромизомаслянаго эфира (1 частица) и 68 гр. анисоваго алдегида (1 частица) сразу были слиты на свѣжеприготовленную и прокаленную цинко-мѣдную пару. Колба, въ которой находилась смѣсь, снабжена была обратнопоставленнымъ холодильникомъ и помѣщена въ холодную проточную воду. Черезъ сутки смѣсь приняла оливковую окраску и нѣсколько погустѣла; черезъ $1^1/_2$ сутокъ появились темноватыя крупинки въ верхнихъ слояхъ смѣси, количество ихъ постепенно увеличивалось и че-

---

[1]) Зеландъ. Journ. f. pr. Ch. 54, 474.

[2]) Это предположеніе, повидимому, не вполнѣ вѣрно: новые опыты, произведенные въ нашей лабораторіи, даютъ основаніе думать, что и салициловый алдегидъ, по крайней мѣрѣ съ бромпропіоновымъ эфиромъ, вступаетъ въ реакцію. Намъ удалось при этомъ получить метилкумаринъ, образованіе котораго возможно лишь изъ соотвѣтствующей оксикислоты. Изслѣдованіе продолжается.

[3]) П. Мушинскій. Ж. Р. Х. О. 34, 370.

резъ 2 дня смѣсь представляла густую, какъ медъ, тягучую темноватую массу, которая черезъ три дня совсѣмъ загустѣла. Послѣ этого смѣсь была нагрѣта на водяной банѣ при 80° въ теченіе двухъ часовъ; но такъ какъ большого загустѣнія не было замѣтно, то смѣсь разложена водой въ присутствіи слабой сѣрной кислоты.

При разложеніи, наверхъ всплыло густое буроватожелтое масло, которое троекратно извлечено было изъ водной жидкости эфиромъ; послѣдній нѣсколько разъ промытъ водой отъ бромистаго цинка и просушенъ сплавленнымъ хлористымъ кальціемъ. По отгонкѣ эфира получилось буровато-красное густое масло, черезъ $^1/_2$ часа сплошь закристаллизовавшееся. Сырого оксиэфира получено 100 гр., т. е. 80$^0/_0$ теоретически вычисленнаго количества.

Такъ какъ кристаллы были пропитаны масломъ, то послѣднее было отфильтровано съ сосалкой, при чемъ получено 35 гр. густого некристаллизовавшагося масла, которое было подвергнуто перегонкѣ. При обыкновенномъ давленіи перегнать не удалось безъ разложенія. Разложеніе началось уже при 110°, но затѣмъ температура быстро поднялась до 250°; при этой же температурѣ разложеніе шло наиболѣе сильно. По охлажденіи перегонной колбы содержимое ея закристаллизовалось сплошь—получено 23 гр.

Кристаллическій эфиръ плавится при 71°. Изъ спирта получается въ видѣ длинныхъ тонкихъ иглъ, нерастворимыхъ въ водѣ, трудно въ петролейномъ эфирѣ и лигроинѣ, легко въ горячемъ бензолѣ, въ спиртѣ и эфирѣ.

Опытъ II. Смѣсь 68 гр. анисоваго алдегида и 98 гр. α-бромизомаслянаго эфира сразу слита на свѣжеприготовленную и прокаленную цинкомѣдную пару. Черезъ 6 часовъ жидкость загустѣла (консистенція сиропа). Черезъ 20 часовъ слегка потемнѣла и появились желтыя зерна. Черезъ 30 часовъ смѣсь загустѣла еще больше. Для окончанія реакціи смѣсь оставлена при комнатной температурѣ на двѣ недѣли. За это время она очень сильно загустѣла. Затѣмъ она разложена водой въ присутствіи слабой сѣрной кислоты и обычнымъ путемъ получено 125 гр. кристаллическаго эфира, т. е. 99,2$^0/_0$ теоретическихъ.

Принимая во вниманіе, что при первомъ опытѣ смѣсь нагрѣвалась 2 часа при 80°, при второмъ же реакція протекала при обыкновенной температурѣ, въ остальномъ же опыты одинаковы, а между тѣмъ при первомъ получено 80$^0/_0$, а при второмъ 99,2$^0/_0$, нужно признать, что нагрѣваніе въ данномъ случаѣ только вредитъ реакціи.

При обмыливанiи оксиэфира получается соль соотвѣтствующей оксикислоты. Эфиръ обмыливался ѣдкимъ баритомъ, 6%-нымъ и 10%-нымъ растворомъ ѣдкаго кали. Скорѣе всего обмыливанiе происходитъ при кипяченiи съ 10%-нымъ растворомъ КОН; въ этомъ случаѣ достаточно 4-часового кипѣнiя; при 6%-номъ же растворѣ КОН полнаго обмыливанiя не удается достигнуть и при 6—8 часовомъ кипяченiи; при примѣненiи $Ba(OH)_2$ требуется около 10 часовъ. Послѣ обмыливанiя вся смѣсь закристаллизовывалась въ сплошную бѣлую массу, которая обработывалась эфиромъ для извлеченiя необмылившагося продукта, а затѣмъ разлагалась слабой сѣрной кислотой. По извлеченiи оксикислоты эфиромъ и по отгонкѣ послѣдняго получалось густое буровато-красное масло, закристаллизовавшееся черезъ нѣсколько часовъ въ сплошную бородавчатую массу. Если же для обмыливанiя брался чистый оксиэфиръ, то сразу получалась кристаллическая кислота.

Оксикислота, перекристаллизованная изъ спирта, эфира или бензола, во всѣхъ случаяхъ выдѣлялась въ безцвѣтныхъ кристаллахъ съ т. пл. 110°. Они почти нерастворимы въ холодной водѣ, мало растворимы въ горячей; хорошо въ спиртѣ, кипящемъ эфирѣ и бензолѣ—при охлажденiи этихъ растворовъ они выпадаютъ.

Опредѣленiе эквивалента оксикислоты титрованiемъ (титръ $KOH = \frac{1}{10,5}$ нормальнаго).

Навѣска.	Куб. с. KOH	Эквивалентъ.	Теорiя.
0,1849	8,65	224,45	224

Опредѣленiе частичнаго вѣса въ приборѣ Ландсбергера по повышенiю температуры кипѣнiя эфира:

Вѣсъ кислоты.	Вѣсъ эфира.	Повышенiе темп. кип.	Частичн. вѣсъ.	Среднее.	Теорiя для $C_{12}H_{16}O_4$.
0,5352 грм.	20,5	0,24°	235	231	224
0,4264 грм.	21,3	0,19°	227,6		

Сжиганiе съ окисью мѣди дало слѣдующiе результаты:

Навѣска 0,2754 грм.; CO_2 0,648 гр.; H_2O 0,1822 грм.

Найдено:	Вычислено для $C_{12}H_{16}O_4$:
C 64,16%	C 64,28%
H 7,33%	H 7,14%

Соли щелочныхъ металловъ готовились изъ ѣдкихъ или углекислыхъ щелочей и спиртового раствора оксикислоты въ присутствiи фенолфталеина или лакмуса. Соли легко растворимы въ горячей водѣ, трудно въ холодной.

*

Каліевая соль изъ воды кристаллизуется въ видѣ безцвѣтныхъ табличекъ, изъ спирта въ видѣ мелкихъ иглъ. Въ спиртѣ трудно растворима.

Соль калія при высушиваніи до 120° теряетъ кристаллизаціонную воду.

Навѣска.	Потеря.	H_2O въ %
0,1618 грм.	0,1000 грм.	6,18%

По теоріи соль калія содержитъ 6,2% воды $C_{12}H_{15}O_4K+H_2O$.

Анализъ соли калія, высушенной на воздухѣ:

0,2312 дали при прокаливаніи съ крѣпкой сѣрной кислотой 0,0718 K_2SO_4.

Откуда найдено:	Вычислено для $K(C_{12}O_4H_{15})+H_2O$:
K 13,99%	K 13,93%

Натріевая соль кристаллизуется изъ воды въ видѣ шелковистыхъ иглъ, легко растворимыхъ въ горячей водѣ, трудно въ холодной.

Соль содержитъ кристаллизаціонную воду, которую теряетъ при 150°.

Навѣска.	Потеря при выпариваніи.	Въ %	Теорія для $Na(C_{12}H_{15}O_4)+4H_2O$
0,2756 грм.	0,062 грм.	22,49%	$4H_2O$ 22,64%

Анализъ натріевой соли воздушносухой:

0,1976 грм. при прокаливаніи съ крѣпкой сѣрной кислотой дали 0,043 грм. Na_2SO_4.

Откуда найдено:	Вычислено для $Na(C_{12}H_{15}O_4)+4H_2O$
Na 7,05%	Na 7,23%

Соль барія получается или насыщеніемъ спиртоводнаго раствора оксикислоты растворомъ ѣдкаго барита или кипяченіемъ съ углебаріевой солью. Эта соль довольно легко растворима въ горячей водѣ и трудно въ холодной.

Анализъ соли барія воздушносухой:

0,246 грм. соли барія при прокаливаніи съ крѣпкой сѣрной кислотой дали 0,089 $BaSO_4$.

Откуда найдено:	Вычислено для $Ba(C_{12}H_{15}O_4)_2+4H_2O$
Ba 21,07%	Ba 20,92%

Кромѣ этихъ солей были получены соли: Ca, Mg, Fe, Zn, Mn, Ni, Co, Ag, Hg, Pb, Cu; соли получались или обмѣннымъ разложеніемъ или кипяченіемъ кислоты съ водой и углекислыми солями металловъ. Всѣ соли, за исключеніемъ желѣзной, хорошо кристаллизуются; желѣзо же образуетъ хлопьевидную массу. Въ горячей водѣ растворимы значительно лучше, чѣмъ въ холодной.

Для полученія оксиэфира въ чистомъ видѣ онъ былъ подвергнутъ медленной кристаллизаціи изъ спиртоводнаго раствора; при этомъ получились тонкія прозрачныя иглы длиной до одного сантиметра. Опредѣленіе частичнаго вѣса было произведено въ приборѣ Ландсбергера, по повышенію температуры кипѣнія эфира.

Вѣсъ оксиэфира.	Вѣсъ эфира.	Повышеніе темп. кип.	Частичн. вѣсъ.	Средн.	Вычислено для $C_{14}H_{20}O_4$
0,2521	12,3	0,19	233		
0,3478	10,5	0,27	265	248	252
0,3433	13,0	0,23	247		

Сжиганіе съ окисью мѣди дало слѣдующіе результаты:

Навѣска 0,1733 гр.; CO_2 0,4224 гр.; H_2O 0,1256 гр.

Откуда	Вычислено для $C_{14}H_{20}O_4$
C 66,48%	C 66,66%
H 8,05%	H 7,88%

Для доказательства формулы строенія, оксикислота была подвергнута дѣйствію сѣрной, соляной и іодистоводородной кислотъ, какъ при различныхъ температурахъ, такъ и при различныхъ количествахъ минеральныхъ кислотъ. 5,0 гр. оксикислоты подвергнуты были перегонкѣ съ избыткомъ сѣрной кислоты 10%-ной. Уже при слабомъ нагрѣваніи смѣсь мутится, кислота плавится въ желтое масло и въ перегонъ переходитъ водная жидкость съ капельками масла. Перегонъ имѣетъ слабокислую реакцію. При сгущеніи сѣрной кислоты количество масла, перегоняющагося съ водяными парами, увеличивается и замѣчается выдѣленіе газа. Газъ не горитъ и даетъ бѣлый осадокъ въ растворѣ ѣдкаго барита, т. е. образовался угольный ангидридъ. Перегонъ, имѣющій сильный запахъ анисоваго масла, насыщенъ содой и извлеченъ эфиромъ, по отгонкѣ котораго получилось 3,0 грм. желтоватаго масла съ т. к. 234°—235°. Масло это энергично соединяется съ бромомъ, т. е. принадлежитъ къ непредѣльнымъ соединеніямъ, что вполнѣ понятно, если принять ту формулу строенія оксикислоты, которая дана выше и допустить распаденіе съ выдѣленіемъ воды и углекислоты: $(CH_3O)C_6H_4 - CH(OH)- -C(CH_3)_2-COOH{=}H_2O+CO_2+(CH_3O)C_6H_4-CH{=}C(CH_3)_2$, т. е. при перегонкѣ углекислоты съ сѣрной кислотой происходитъ распаденіе оксикислоты по общей схемѣ: образуется вода, CO_2 и непредѣльный углеводородъ—въ данномъ случаѣ метиловый эфиръ изобутенилфенола, за что говоритъ его т. кип.

Сжиганіе съ окисью мѣди дало слѣдующіе результаты:

Навѣска 0,211; CO_2 получено 0,6283; H_2O 0,1707.

Откуда:	Вычислено для $C_{11}H_{14}O$
C 81,23%	C 81,42%
H 8,98%	H 8,64%

Кромѣ приведенныхъ доказательствъ въ пользу строенія непредѣльнаго эфира можетъ говорить и дѣйствіе іодистаго водорода при температурѣ 110°. При этой реакціи образуются іодистый метилъ и изобутенилфенолъ. Послѣдній кипитъ при 236°. Этой реакціей мы воспользовались для опредѣленія группы CH_3O—въ соединеніи съ т. к. 234°—235°. Опредѣленіе было сдѣлано по Цибелю [1]): 0,156 гр. изслѣдуемаго соединенія съ 10 к. с. іодистоводородной кислоты нагрѣвались до 110° въ вюрцевской колбочкѣ, отводная трубочка которой была соединена съ обратно поставленнымъ холодильникомъ. Черезъ холодильникъ протекала вода, нагрѣтая до 50°—60°, и холодильникъ соединялся съ калиаппаратомъ, наполненнымъ водой, въ которой было взвѣшено около 0,5 гр. краснаго фосфора. Калиаппаратъ соединялся съ двумя промывалками, содержащими спиртоводный растворъ азотнокислаго серебра. Это опредѣленіе производилось въ струѣ углекислоты, которая пропускалась чрезъ трубку, вставленную въ горлышко вюрцевской колбочки. Образующійся при реакціи іодистый метилъ уносится токомъ углекислоты, промывается въ калиаппаратѣ, отдавая механически унесенный іодистый водородъ, поступаетъ въ промывалки, гдѣ и разлагается съ образованіемъ іодистаго серебра.

Навѣска: 0,156 гр. Іодистаго серебра получено: 0,2283 гр.

Разсчетъ производился согласно слѣдующимъ уравненіямъ: $(CH_3O)C_6H_4CH=C(CH_3)_2 + HJ = CH_3J + (OH)C_6H_4CH=C(CH_3)_2$, т. е. одной группѣ ($CH_3O$—) соотвѣтствуетъ 1 част. іодистоводородной кислоты, или 1 част. AgJ, слѣд. навѣскѣ 0,156 гр. отвѣчаетъ 0,2263 AgJ; при опытѣ же получено 0,2283 гр., что въ % составитъ ошибку въ 0,88%. Довольно значительная разница между вычисленнымъ и полученнымъ количествомъ AgJ вполнѣ объясняется сложностью этого опыта, для котораго предложены спеціальные приборы, мы же ими не располагали.

Во всякомъ случаѣ этотъ опытъ можетъ служить доказательствомъ, что въ изслѣдуемомъ соединеніи есть одна группа (CH_3O—), способная при дѣйствіи іодистаго водорода замѣщаться на (OH), образуя $(OH)—C_6H_4—CH=C(CH_3)_2$. Послѣдній энергично реаги-

---

[1]) M. 6, 989; 7, 406.

руетъ съ бромомъ. На этотъ разъ бромированіе было произведено въ 10%-номъ сѣроуглеродномъ растворѣ, какъ брома, такъ и фенола, при чемъ количество брома было точно разсчитано, принимая во вниманіе одну двойную связь.

Въ этихъ условіяхъ получаются кристаллы, легко растворимые въ горячемъ и трудно въ холодномъ бензолѣ, откуда они и были получены въ чистомъ видѣ. Т. пл. 89°—90°.

Въ нихъ было опредѣлено содержаніе брома по Каріусу, нагрѣваніемъ въ запаянной трубкѣ съ азотной кислотой уд. в. 1,5 и кристаллическимъ азотнокислымъ серебромъ.

Навѣска 0,2341 гр., бромистаго серебра получено 0,286 гр.

Откуда:	Вычислено для $C_{10}H_{12}Br_2$
Br 52,11%	51,94%.

Перегонъ, полученный при перегонкѣ оксикислоты съ сѣрной кислотой, по нейтрализаціи содой и по извлеченіи нейтральнаго продукта, былъ разложенъ слабой сѣрной кислотой и извлеченъ эфиромъ; получилось около 0,3 гр. кристаллической кислоты съ т. пл. 180°—182°; т. пл. анисовой кислоты 182°.

Опредѣленіе эквивалента кислоты титрованіемъ: титръ KOH = $= \frac{1}{10,5}$ норм.

Навѣска:	Куб. с. KHO.	Эквивалентъ.	Вычислено для анисовой кислоты.
0,139 гр.	9,5	153,5	152.

Неперегнавшаяся жидкость при охлажденіи выдѣлила длинные кристаллы, которые при изслѣдованіи также оказались анисовой кислотой, т. е. оксикислота распадается при дѣйствіи сѣрной кислоты по двумъ направленіямъ: 1) съ образованіемъ фенола, воды и углекислоты и 2) анисовой кислоты, что можетъ быть выражено слѣдующими двумя уравненіями:

$$\text{I. } (CH_3O)-C_6H_4-CH(OH)-C(CH_3)_2-COOH = H_2O + CO_2 + (CH_3O)C_6H_4CH = C(CH_3)_2;$$

$$\text{II. } (CH_3O)C_6H_4-CH(OH)-C(CH_3)_2-COOH = (CH_3O)C_6H_4-COOH + CH(CH_3)_2-COOH$$

При нагрѣваніи оксикислоты до 100° въ запаянной трубкѣ съ 10%-ной, 20%-ной сѣрной кислотой особыхъ измѣненій не замѣчается, только оксикислота при этомъ окрашивается въ красноватый цвѣтъ; при вскрытіи трубокъ давленія почти нѣтъ. При нагрѣваніи съ 50%-ной сѣрной кислотой изъ 2 гр. оксикислоты получено 0,7 гр. нейтральнаго продукта, 0,7 гр. анисовой кислоты,

и 100 куб. с. $CO_2 = 0{,}1977$ гр., т. е. какъ будто бы 1 гр. оксикислоты пошелъ на образованіе воды, углекислоты и нейтральнаго продукта, а другой на образованіе анисовой и изомасляной кислотъ.

I. По теоріи 1 гр. оксикислоты даетъ 0,723 гр. нейтр. прод. и 0,196 гр. CO_2.
Найдено . . . . . 0,7 » » » 0,1977 » CO_2.
II. По теоріи 1 гр. оксикислоты даетъ 0,68 гр. анисовой кислоты.
Найдено . . . . . 0,7 » » »

При перегонкѣ съ соляной кислотой получаются тѣ же продукты и тѣ же вѣсовыя отношенія.

При нагрѣваніи съ одной, двумя и тремя частицами соляной кислоты до 100° въ запаянной трубкѣ получались тѣ же продукты и въ такомъ же количествѣ, какъ и при сѣрной кислотѣ.

При нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ съ одной, двумя и тремя частицами соляной кислоты до 180° получались тѣ же продукты и только разъ получилась кислота, трудно растворимая въ спиртѣ и нерастворимая въ водѣ, т. пл. ея 215°; ближе ее изслѣдовать не удалось по недостатку матеріала.

Оксикислота нагрѣвалась до 100° съ одной, двумя и тремя частицами іодистоводородной кислоты въ запаянной трубкѣ до 100°. Получены тѣ же продукты и въ тѣхъ же количествахъ.

И только при нагрѣваніи до 180° съ одной, двумя и тремя частицами іодистоводородной кислоты получаются съ одной стороны анисовая и изомасляная кислоты, а съ другой CO_2, H_2O и изобутенилфенолъ, т. е. при этомъ на ряду съ распаденіемъ оксикислоты происходитъ также замѣщеніе группы OCH_3 на OH.

Окисленіе оксикислоты. Окисленіе производилось въ щелочномъ растворѣ—въ первый разъ однопроцентнымъ, а во второй—пятипроцентнымъ растворомъ $KMnO_4$. Реакція окисленія протекаетъ одинаково, только при 5%-номъ растворѣ значительно быстрѣе. Для окисленія 5,0 гр. оксикислоты однопроцентнымъ растворомъ требовалось 12 часовъ, а пятипроцентнымъ 1—2 часа. При смѣшиваніи раствора соли оксикислоты и окислителя уже черезъ $^1/_4$ часа растворъ принимаетъ зеленоватую окраску и появляются буроватыя хлопья; чрезъ указанное выше время они осаждаются на дно и растворъ обезцвѣчивается. Растворъ отфильтровывался отъ осадка, разлагался слабой сѣрной кислотой и извлекался эфиромъ, по отгонкѣ котораго получалось такое же количество кислоты, какъ и было взято. При окисленіи 1%-нымъ растворомъ $KMnO_4$ скоро удалось убѣдиться, что продуктъ окисленія есть смѣсь анисовой

кислоты и неизмѣненной оксикислоты, при окисленіи же 5°/₀-нымъ растворомъ получилась кислота съ т. пл. 105°—108°; 108°—115°; 110°—125°. Опредѣленіе ея эквивалента титрованіемъ растворомъ KOH $\left(\frac{1}{10,5}\text{ норм.}\right)$ дало такіе результаты: 219,76; 219,86; 220,3; 218,6; 224,5; 230; 227, т. е. все указывало на нечистоту препарата. Для очищенія кислота (7,5 гр.) была подвергнута фракціонированной нейтрализаціи, раздѣлена на 16 равныхъ частей и, нейтрализуя постепенно и каждый разъ $\frac{1}{16}$ часть, удалось раздѣлить на два чистыхъ вещества. Одно съ т. пл. 110°—111°. Эквивалентъ его опредѣленъ титрованіемъ растворомъ KOH $\left(\frac{1}{10,5}\text{ норм.}\right)$

Навѣска:	Куб. с. KOH.	Найдено:	Вычислено для оксикислоты $C_{12}H_{16}O_4$.
0,2025	9,5	223,8	224

т. е. это—неизмѣненная анизилоксипивалиновая кислота.

Другая кислота, полученная при окисленіи, имѣетъ т. пл. 182°. Ея эквивалентъ также былъ опредѣленъ титрованіемъ растворомъ KOH $\left(\frac{1}{10,5}\text{ норм.}\right)$.

Навѣска:	Куб. с. KOH.	Найдено:	Вычислено для анисовой кислоты $C_8H_8O_3$.
0,356	24,5	152,57	152.

Такимъ образомъ, оксикислота повидимому относится и къ окислителямъ такъ же, какъ и къ соляной, сѣрной и іодистоводородной кислотамъ.

На основаніи этого явилось предположеніе, не представляетъ ли оксикислота съ т. пл. 110°—111° смѣси двухъ изомеровъ, изъ которыхъ одинъ при дѣйствіи минеральныхъ кислотъ распадается на фенолъ, углекислоту и воду, другой же—на анисовую и изомасляную кислоты.

Для выясненія основательности этого предположенія мы воспользовались солью стрихнина оксикислоты. Подвергая водный растворъ соли медленной кристаллизаціи, мы получили кристаллы двухъ формъ: одни въ видѣ пучковъ, складывающихся въ звѣзды, другіе въ видѣ шестиугольныхъ призмъ. Т. пл. первыхъ 90°, вторыхъ 190°.

Опредѣленіе азота въ этихъ соляхъ и опредѣленіе титрованіемъ эквивалента кислотъ, выдѣленныхъ изъ солей, говорятъ за то, что обѣ соли есть соли одной и той же кислоты и именно параанизилоксипивалиновой, но т. пл. ея 110°—111°, а выдѣленныхъ изъ стрихнинныхъ солей 130°.

Такимъ образомъ, изъ двухъ, повидимому, различныхъ солей получается одна и та же кислота.

Изслѣдованіе солей, равно какъ и соотвѣтствующихъ имъ кислотъ, продолжается.

Кіевъ, 30 марта 1903 г.

Вліяніе щелочей на скорость проявленія органическихъ проявителей.

М. Л. Гуревича.

Органическіе проявители обыкновенно составляются: 1) изъ основного вещества (Muttersubstanz) — органическаго соединенія, обладающаго способностью возстановленія, 2) изъ средней сѣрнистонатріевой соли Na_2SO_3 и 3) изъ щелочи.

Химическая природа органическаго вещества проявителя болѣе или менѣе научно опредѣлена за послѣднія 10—15 лѣтъ (съ 1889 г.), благодаря изслѣдованіямъ, главнымъ образомъ, проф. Андрезена въ Берлинѣ и бр. Люмьеръ и Зейевецъ въ Ліонѣ.

Въ настоящее время найдены слѣдующія закономѣрности въ строеніи органической части проявителей [1]).

1. Органическія вещества проявителей—полидериваты опредѣленныхъ углеводородовъ ароматическаго ряда.

2. Дѣйствующими замѣстителями являются только гидроксильная (OH) группа (гидрохинонъ, пирокатехинъ), амидная (NH_2) группа (амидолъ) и имидная (NH) (тетрагидрооксихинолинъ).

3. Должны быть, по крайней мѣрѣ, 2 изъ этихъ группъ, чтобы соединеніе обнаружило способность проявленія. Двѣ изъ этихъ группъ, связанныя безъ ядра, непосредственно другъ съ другомъ, обладаютъ уже проявляющей способностью; таковы: 1) перекись водорода (OH—OH), 2) гидроксиламинъ NH_2—OH, 3) диаминъ NH_2—NH_2, 4) фенилгидроксиламинъ $C_6H_5NH.OH$ и 5) фенил-

---

[1]) Ausfürliches Handbuch der Photographie, J. M. Eder. Band III. 288.

Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik *1899*, 140. Статья Андрезена.

Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik *1898*, 100. Статья бр. Люмьеръ и Зейевецъ.

гидразинъ $C_6H_5NH.NH_2$; послѣднія два соединенія могутъ быть разсматриваемы, какъ производныя первыхъ.

4. Не всѣ однако ароматическія соединенія, удовлетворяющія третьему положенію, являются проявителями; большое значеніе оказываетъ расположеніе дѣйствующихъ группъ другъ относительно друга: *a*) для бензольнаго ряда принимается, что орто- и пара-положенія дѣйствующихъ группъ въ соединеніяхъ этого ряда дѣлаютъ ихъ проявителями; метасоединенія же, удовлетворяющія третьему положенію, проявляющей способностью не обладаютъ; *b*) о нафталиновомъ рядѣ извѣстно менѣе. Тамъ соотношенія сложнѣе въ виду множества изомеровъ. Извѣстно однако, что производныя нафталина съ двумя дѣйствующими группами обнаруживаютъ проявляющую способность даже въ томъ случаѣ, если группы эти распредѣлены между обоими ядрами; *c*) въ противоположность нафталиновому ряду производныя дифенила не являются проявителями, если двѣ дѣйствующія группы не находятся въ одномъ и томъ же ядрѣ, поэтому дифенолъ, бензидинъ не проявляютъ.

5. Увеличеніе въ бензольномъ ядрѣ числа дѣйствующихъ группъ повышаетъ проявляющую способность, но однако не дѣлаетъ эти соединенія способными проявлять безъ прибавленія щелочей или Na_2SO_3.

6. Замѣна водорода б е н з о л ь н а г о ядра: 1) галоидомъ (Cl, Br) повышаетъ способность къ проявленію, 2) замѣна сульфогруппой (HSO_3) нѣсколько понижаетъ, 3) замѣна карбоксильной группой (CO . OH) сильно понижаетъ, а иногда и совершенно уничтожаетъ проявляющую способность, 4) замѣна кетогруппой (CO), связанной съ жирнымъ алкиломъ или съ бензольнымъ ядромъ, не содержащимъ гидроксила, мало вліяетъ на проявляющую способность; кето же группа, связанная съ бензольнымъ ядромъ, содержащимъ одинъ или нѣсколько гидроксиловъ, независимо отъ расположенія ихъ, уничтожаетъ проявляющую способность.

7. Замѣна водороднаго атома г и д р о к с и л ь н о й группы кислотной или алкильной группой уничтожаетъ проявляющую способность; замѣна же водороднаго атома а м и д н о й группы не уничтожаетъ и даже повышаетъ проявляющую способность, если водородный атомъ замѣщается остаткомъ жирнаго ряда.

Обратимся теперь ко второй составной части—сѣрнистонатріевой соли Na_2SO_3. Ея роль въ проявленіи до сихъ поръ еще не вполнѣ изслѣдована.

Извѣстно, что она вліяетъ на органическое вещество консервирующимъ образомъ, т. е. предохраняетъ это вещество отъ окисленія кислородомъ воздуха. Но этимъ роль ея не ограничивается. Она безъ сомнѣнія въ нѣкоторыхъ случаяхъ играетъ роль щелочи: нѣкоторыя органическія вещества (амидолъ, метолъ) сами не проявляютъ, но по прибавленіи Na_2SO_3 начинаютъ проявлять. Являясь (благодаря своей консервирующей способности) необходимой составной частью въ практическомъ отношеніи, эта соль вовсе не нужна съ химической точки зрѣнія, и безъ нея происходитъ проявленіе, если есть какая-либо щелочь, что доказывается слѣдующими произведенными мною опытами съ пирокатехиномъ и адуроломъ (таблицы I и II).

Таблица I.

Пирокатехина—0,42 грам.; NaOH 0,25 »; H_2O 100,00 » — постоянная составная часть.

Na_2SO_3—перемѣнная составная часть.

№№	Количество Na_2SO_3 въ граммахъ.	Продолжит. проявленія.
1	6,0	45 секундъ.
2	3,0	45 »
3	1,5	45 »
4	1,0	45 »
5	0,5	45 »
6	0,25	45 »
7	0,125	45 »
8	0,06	45 »
9	0,03	45 »
10	0,00	45 »

Таблица II.

Адурола Шеринга 0,3 гр.; NaOH 0,1 »; H_2O 100,00 » — постоянная составная часть.

Na_2SO_3—перемѣнная.

№№	Количество Na_2SO_3.	Продолжит.
1	4,0 гр.	2 м. 45 с.
2	2,0 »	2 » 35 »
3	1,0 »	2 » 45 »
4	0,5 »	3 » 00 »
5	0,25 »	2 » 45 »
6	0	2 » 45 »

Къ одному и тому же количеству органическаго вещества и щелочи при одной и той же концентраціи прибавляются различныя количества Na_2SO_3, начиная съ 6% до 0%; при этомъ время,

необходимое для проявленія, почти не мѣняется. Слѣдсвательно, въ этихъ случаяхъ съ химической точки зрѣнія Na_2SO_3 является излишней, такъ какъ щелочное дѣйствіе этой соли замѣнено болѣе сильной щелочью—NaOH. Каково же вліяніе щелочей на проявитель? Этому вопросу и посвящена главнымъ образомъ настоящая работа.

Прежде всего необходимо было найти мѣру для опредѣленія вліянія на проявительную способность. Такой мѣрой была выбрана мною скорость или быстрота проявленія. Подъ скоростью проявленія понимаютъ величину обратную продолжительности проявленія, которая опредѣляется временемъ, необходимымъ для полученія опредѣленнаго изображенія. При опредѣленіи продолжительности проявленія необходимо было устроить такъ, чтобы ясно былъ виденъ конецъ проявленія.

Поступлено было слѣдующимъ образомъ. Полоски обыкновенной бумаги «Solio» подвергались дѣйствію солнечнаго свѣта въ теченіе различныхъ періодовъ времени, получились такимъ образомъ, полосы болѣе темныя, менѣе темныя и наконецъ, свѣтлыя. Шесть полосъ съ постепеннымъ переходомъ отъ болѣе темныхъ къ болѣе свѣтлымъ составили шкалу, съ которой былъ полученъ негативъ, служившій затѣмъ для полученія позитива. Пластинка, образующая позитивъ, подвергалась дѣйствію одного и того же свѣта въ теченіе одного и того же періода времени. (Дѣйствію свѣчи на разстояніи 35 сант. въ теченіе 20 секундъ подвергались діапозитивныя пластинки «Ilford Special lanterns»). Проявленіе считалось оконченнымъ тогда, когда становилась ясной разница между двумя болѣе свѣтлыми полосами.

Выбравъ такимъ образомъ скорость проявленія за мѣру для опредѣленія вліянія щелочей, можно было опредѣлить теперь скорости проявленія различныхъ проявителей, составленныхъ изъ органическаго вещества и различныхъ щелочей. Но тутъ возникаетъ вопросъ о вліяніи количества щелочей на скорость проявленія. Фонъ-Гюбль въ своей книгѣ: «Die Entwicklung bei zweifelhaft richtiger Exposition» стр. 33, указываетъ, что при прибавленіи щелочи скорость проявленія быстро возрастаетъ, а затѣмъ, достигнувъ максимума, возрастаетъ очень медленно. Мною это было провѣрено на нѣсколькихъ веществахъ: на гидрохинонѣ, пирокатехинѣ, адуролѣ и родиналѣ (таблицы III, IV, V и VI). На одно и то же количество органическаго вещества и Na_2SO_3 брались различныя количества NaOH, какъ представлено въ таблицахъ.

Таблица III.

Гидрохинонъ—0,4 гр. | Постоянная часть.
Na_2SO_3 2,4 »
H_2O 100 »

NaOH—перемѣнная.

№№	Количество NaOH.	Продолжит.
1	0,05 гр.	21 м.
2	0,11 »	6 »
3	0,17 »	4 »
4	0,23 »	2 »
5	0,46 »	2 »
6	0,92 »	2 »
7	1,84 »	1 » 45 с.
8	3,68 »	1 » 45 »

Таблица IV.

Пирокатехинъ—0,42 гр. | Постоянная часть.
Na_2SO_3 2,0 «
H_2O 100,00 »

NaOH—перемѣнная.

№№	Количество НаОН.	Продолжит.
1	0,062 гр.	40 мин.
2	0,125 »	16 »
3	0,25 »	1 »
4	0,50 »	25 сек.
5	1,00 »	20—25 »
6	1,50 »	15—20 »
7	3,00 »	15 »
8	6,00 »	15 »

Таблица V.

Адуролъ Шеринга 0,6 гр.
Na_2SO 2,0 »
H_2O_3 100,00 »

NaOH—перемѣнная.

№	Количество NaOH.	Продолжит.
1	0,05 гр.	28 мин.
2	0,1 »	12,5 »
3	0,2 »	3 »
4	0,4 »	2 »
5	0,8 »	2 м. 30 с.
6	1,2 »	2 » 30 »

Таблица VI.

Родиналъ—хлористоводородный натрійпараамидофенолъ $C_6H_4<^{ONa}_{NH_2}$. HCl. Къ родиналу прибавляется NaOH.

№	Колич. приб. щелочи въ %.	Продолжит.
1	0	1 м. 30 с.
2	0,3	1 » 15 »
3	0,6	1 » 15 »
4	1,2	1 » 15 »

Для проявленія всегда бралось 50 куб. с. раствора. Сопоставимъ количества щелочи при максимумахъ скорости проявленія съ

количествомъ органическаго вещества. На 0,2 гр. гидрохинона количество нужной щелочи для максимума скорости проявленія находится между 0,23 гр. и 0,115 гр., по реакціи же: $C_6H_4(OH)_2 + 2NaOH = C_6H_4(ONa)_2 + 2H_2O$ на 0,2 гр. гидрохинона приходится 0,145 гр. NaOH; число, находящееся между 0,115 и 0,23.

То же видимъ мы у пирокатехина и адурола. У пирокатехина количество щелочи для максимума скорости проявленія находится между 0,25 гр. и 0,125 гр., по реакціи же вышеупомянутой на 0,21 гр. пирокатехина щелочи NaOH нужно 0,152 гр., т. е. количество, находящееся между 0,25 гр. и 0,125 гр. У адурола количество щелочи, нужной для максимума скорости, находится между 0,1 гр. и 0,2 гр.; по вышеупомянутой же реакціи на 0,3 гр. адурола $(C_6H_3(OH)_2Br)NaOH$ приходится 0,127 гр., т. е. число, лежащее между 0,1 гр. и 0,2 гр. Еще болѣе наглядно это видно у родинала, гдѣ прибавленіе къ феноляту излишняго NaOH не мѣняетъ скорости проявленія.

Итакъ, мы можемъ отсюда заключить, что, если къ органическому веществу проявителя прибавляется ѣдкая щелочь, то ея достаточно брать столько, сколько идетъ на реакцію для образованія фенолятовъ, т. е. сколько надо для замѣщенія H гидроксильныхъ группъ металломъ.

Но не только ѣдкія щелочи необходимы для проявленія; ихъ могутъ замѣнить углекислыя щелочи, трехосновная натріевая соль фосфорной кислоты (Na_3PO_4), амины жирнаго ряда и амины ароматическаго ряда, притомъ изъ послѣднихъ только тѣ, которые растворимы въ водѣ. Братья А. и Л. Люмьеръ и Зейевецъ въ статьѣ: «Ueber die Verwendung der Amine als Ersatzmittel für die Alkalien im alkalischen Entwickler» (Jahrbuch für Photographie von Eder *1899* г., 367—372), приходятъ къ такому заключенію: «Только амины жирнаго ряда дѣйствуютъ, какъ настоящія щелочи. Ихъ дѣйствіе тѣмъ сильнѣе, чѣмъ проще радикалы и чѣмъ меньше число замѣстителей». Въ другой статьѣ: «Die Bildung von Salzen mit Entwicklerfähigkeit aus Aminen und Phenolen» они утверждаютъ, что щелочами могутъ быть и ароматическіе діамины, но не монамины; въ примѣръ приводятся хинолинъ, анилинъ, толуидинъ, которые въ спиртовомъ растворѣ съ органическимъ веществомъ проявителя не производятъ проявленія ни въ присутствіи Na_2SO_3, ни безъ него. Объясненіе они находятъ въ томъ, что тогда собственно проявителемъ становится діаминъ, фенолъ же

играетъ роль щелочи. Между тѣмъ мною произведены были опыты съ пиридиномъ (C_5H_5N) и пиколиномъ ($C_5H_4 . CH_3 . N$), смѣшивающимися съ водой во всѣхъ отношеніяхъ, которые прибавлялись къ пирогаллолу, амидолу, адуролу, и полученныя смѣси оказывались проявителями, безразлично, прибавлялась ли къ нимъ Na_2SO_3 или нѣтъ. Такимъ образомъ различіе, дѣлаемое между аминами жирнаго ряда и аминами ароматическаго ряда, по отношенію къ способности замѣнять щелочи въ проявителяхъ, не вполнѣ правильно. Вѣроятно, проявленія съ хинолиномъ, анилиномъ, толуидиномъ не происходило оттого, что брались спиртовые растворы, а не водные; водныхъ же нельзя было взять, такъ какъ хинолинъ, анилинъ, толуидинъ въ водѣ нерастворимы. Подтвержденіемъ высказанному предположенію могутъ служить слѣдующія наблюденія. Одни и тѣ же количества пирокатехина, NaOH и Na_2SO_3 въ водномъ и водноспиртовомъ растворѣ даютъ различныя скорости проявленія. По мѣрѣ прибавленія спирта скорость проявленія быстро уменьшается (см. таблицу VII).

Таблица VII.

Пирокатехина	0,14 гр.	постоянная часть.
NaOH	0,1 »	
Na_2SO_3	1,25 »	

H_2O и $C_2H_5.OH$—перемѣнная.

H_2O куб. с.	C_2H_5OH куб. с.	Продолжит.
100	—	1 мин.
63	37	5 »
37	63	22 »
4	96	40 »
		едва проявл.

Такимъ образомъ спиртъ можетъ служить замедлителемъ, подобно BrK, но замедляетъ онъ по совершенно другой причинѣ.

Какое количество аминовъ необходимо для полнаго проявленія? По аналогіи съ ѣдкими щелочами можно принять, что для макси-

мума скорости проявленія нужно такое количество амина, какое приходится по реакціи присоединенія:

$C_6H_4(OH)_2 + 2RNH_2 = C_6H_4 < {OH.RNH_2 \atop OH.RNH_2}$, что подтверждается опытнымъ путемъ (таблица VIII).

Таблица VIII.

Адурола	0,189 гр.	}	постоянная часть.
Na_2SO_3	1,00 »		
H_2O	100,00 »		

$(CH_3)_2NH$—перемѣнная.

№№	$(CH_3)_2NH$.	Продолжит.
1	0,011 гр.	14 м.
2	0,02 »	8 »
3	0,041 »	5 »
4	0,055 »	2 м. 30 с.
5	0,082 »	1 » 30 »
6	0,165 »	45 »
7	0,32 »	45 »

Изъ таблицы видно, что на 0,189 гр. адурола количество амина, необходимое для максимума скорости проявленія, находится между 0,082 гр. и 0,16 гр., по вышеупомянутой же реакціи на 0,189 гр. адурола амина нужно 0,09 гр., количество, близко подходящее къ найденному между 0,082 и 0,16.

Для опредѣленія количества необходимой для полнаго проявленія углекислой щелочи аналогіи съ ѣдкой щелочью дѣлать нельзя, такъ какъ здѣсь реакція происходитъ по уравненію $C_6H_4(OH)_2 + Na_2CO_3 = C_6H_4(ONa) + H_2O + CO_2$ и угольной кислоты не выдѣляется; приходится обратиться къ нахожденію максимума скорости проявленія. Произведенныя наблюденія дали слѣдующій результатъ (таблица IX на стр. 506).

На 0,15 гр. адурола для полнаго проявленія нужно приблизительно 0,45 гр. Na_2CO_3, что соотвѣтствуетъ реакціи: $C_6H_3(OH)_2Br + 5Na_2CO_3$. По этой реакціи на 0,15 гр. адурола Na_2CO_3 приходится 0,42 гр., что близко подходитъ къ полученному числу (0,45).

Таблица IX.

Адурола	0,15 гр.	постоянная часть.
Na_2SO_3	1,00 »	
H_2O	100,00 »	

Na_2CO_3 — перемѣнная.

№№	Na_2CO_3.	Продолжит.
1	0,075 гр	13 м.
2	0,15 »	6 »
3	0,225 »	4 »
4	0,3 »	3 »
5	0,45 »	2 м. 30 с.
6	0,6 »	2 » 30 »

Такимъ же образомъ пришлось опредѣлить необходимое количество Na_3PO_4. Произведенныя наблюденія дали слѣдующее (таблица X): на 0,189 гр. адурола приходится $Na_3PO_4.12H_2O$—0,375 гр., что приблизительно соотвѣтствуетъ реакціи: $C_6H_3(OH)_2Br + Na_3PO_4 = C_6H_3(ONa)_2Br + NaH_2PO_4$. По этой реакціи на 0,189 гр. адурола $Na_3PO_4.12H_2O$ должно быть 0,380 гр., что близко подходитъ къ найденному числу 0,375.

Таблица X.

Адурола	0,189 гр.	постоянная часть.
Na_2SO_3	1,0 »	
H_2O	100,00 »	

$Na_3PO_4.12H_2O$ — перемѣнная.

№№	Количество Na_3PO_4.	Продолжит.
1	0,187 гр.	6 м. 30 с.
2	0,28 »	5 » 30 »
3	0,375 »	1 » 45 »
4	0,56 »	1 » 45 »
5	0,75 »	1 » 45 »
6	1,5 »	1 » 30 »

Найдя соотношенія, въ которыхъ должны быть взяты количества органическаго вещества проявителя и щелочи, нужно было обратиться къ вопросу о вліяніи концентраціи на скорость проявленія. Произведенныя наблюденія надъ гидрохинономъ, пирокатехиномъ, адуроломъ и родиналомъ (таблицы XI, XII, XIII, XIV) показали, что концентрація оказываетъ большое вліяніе на скорость проявленія, и приблизительно здѣсь можетъ быть принято, что скорость проявленія обратно пропорціональна концентраціи, но при сильномъ разбавленіи скорость гораздо быстрѣе уменьшается.

Таблица XI.

Гидрохинонный проявитель.

Гидрох. %	NaOH %.	Na_2SO_3 %.	Продолжительн.
1,63	1,66	2,0	45 сек.
0,82	0,83	1,0	90 »
0,41	0,42	0,5	200 »
0,20	0,21	0,25	420 »
0,10	0,10	0,125	900 »
0,05	0,05	0,062	едва проявл.

Таблица XII.

Пирокатехиновый проявитель.

№№	Пирок.	NaOH.	Na_2SO_3.	Продолжительн.
1	2,33	1,66	3,3	15 сек.
2	1,16	0,83	1,66	20 »
3	0,58	0,42	0,83	40 »
4	0,29	0,21	0,41	90 »
5	0,15	0,10	0,20	150 »
6	0,7	0,05	0,10	270 »

Таблица XIII.

Адуроловый проявитель.

№№	% Адур.	% NaOH.	Na_2SO_3.	Продолж.
1	1,0	0,33	6,66	95 с.
2	0,5	0,165	3,33	195 »
3	0,25	0,82	1,61	11 м.
4	0,125	0,41	0,83	28 »

Таблица XIV.

Родиналовый проявитель.

	Растворъ родинал. проявит.	H_2O.	Продолж.
1	30	—	1 мин.
2	15	15	2 »
3	7,5	22,5	4 »
4	3,75	26,25	7 »
5	1,87	28,13	15 »
6	0,93	29	30 »

*

При такомъ вліяніи концентраціи для сравненія скоростей проявленія нужно слѣдовательно брать всегда одну и ту же концентрацію.

Установивъ такимъ образомъ необходимость опредѣленной концентраціи и опредѣленнаго количества щелочи, можно было приступить къ опредѣленію вліянія щелочей на скорость проявленія въ различныхъ проявителяхъ. Изъ органическихъ веществъ проявителей были взяты болѣе или менѣе употребительныя въ практикѣ, химическая структура которыхъ уже опредѣлена:

1. Пирокатехинъ $C_6H_4(OH)_2$ [бензольное кольцо: OH, OH в орто-положении] ортодиоксибензолъ.

2. Гидрохинонъ $C_6H_4(OH)_2$ [бензольное кольцо: OH, OH в пара-положении] парадиоксибензолъ.

3. Глицинъ $C_6H_4(OH)(NH.CO_2H)$ [бензольное кольцо: OH, NH—CO_2H] параоксифенилглицинъ.

4. Эдинолъ $C_6H_3(OH)CH_2OH.NH_2$ [бензольное кольцо: OH, NH_2, CH_2OH] амидооксибензильный спиртъ.

5. Метолъ $C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ NH.CH_3\frac{H_2SO_4}{2} \end{matrix}$ [бензольное кольцо: OH, $NH.CH_3\frac{H_2SO_4}{2}$] сѣрнокислая соль метилпараамидофенола.

6. Адуролъ Шеринга $C_6H_3(OH)_2Br$ [бензольное кольцо: OH, Br, OH] бромгидрохинонъ.

7. Эйконогенъ $C_{10}H_5.OH.NH.NaSO_3$ [нафталиновое кольцо: NH_2, OH, $NaSO_3$] натріевая соль α_1-амидо-β_1-нафтол-β_3-сульфоновой кислоты.

8. Діогенъ $C_{10}H_4.OH.NH.HSO_3NaSO_3$. (структурная формула: нафталиновое ядро с NH_2, OH, $NaSO_3$, HSO_3) кислая натріевая соль α_1-амидо-β_1-нафтол-β_2-β_3-дисульфоновой кислоты.

9. Пирогаллолъ $C_6H_3(OH)_3$ (структурная формула: бензольное ядро с тремя OH) триоксибензолъ.

10. Амидолъ $C_6H_3OH.(NH_2)_2(HCl)_2$ (структурная формула: бензольное ядро с OH, $NH_2.HCl$, NH_2HCl) средняя хлористоводородная соль диамидофенола.

Изъ щелочей были взяты: $LiOH$, $NaOH$, KOH, Na_2CO_3, K_2CO_3, Na_3PO_4, $C_2H_5.NH_2$, $C_3H_7.NH_2$, $(C_2H_5)_2NH$ и $(CH_3)_2NH$.

Проявители составлялись изъ 10 куб. сант. 0,1 нормальнаго раствора органическаго вещества, 10 куб. сант. $10^0/_0$ раствора Na_2SO_3 и 10 куб. сант. 0,2 нормальнаго раствора ѣдкихъ щелочей, 0,5 нормальнаго раствора углекислыхъ щелочей, 0,1 нормальнаго раствора Na_3PO_4, 0,2 нормальнаго раствора аминовъ, если въ органическомъ веществѣ имѣются 2 гидроксильныя группы; если же въ органическомъ веществѣ проявителя всего одна гидроксильная группа, то берутся 10 куб. сант. 0,1 нормальнаго раствора ѣдкихъ щелочей, 0,25 нормальнаго раствора углекислыхъ щелочей, 0,05 нормальнаго раствора Na_3PO_4 и 0,1 нормальнаго раствора аминовъ.

Результаты произведенныхъ наблюденій представлены въ таблицѣ XV (на стр. 510). Здѣсь непосредственно указаны въ секундахъ продолжительности проявленія различныхъ органическихъ веществъ при прибавленіи къ нимъ вышеупомянутыхъ щелочей. Въ таблицѣ XVII (на стр. 510) всѣ эти скорости проявленія выражены по отношенію къ скорости наиболѣе сильнаго проявителя, т. е. метола съ діэтиламиномъ, при чемъ скорость послѣдняго принята за 100.

Таблица эта дополнена скоростью проявленія амидола, не нуждающагося въ щелочи, но требующаго Na_2SO_3, количество же нужной сѣрнистонатріевой соли (Na_2SO_3) предварительно опредѣлено по методу нахожденія максимума скорости проявленія. Наблюденія даютъ: на 0,124 гр. амидола въ 30 куб. сант. H_2O при максимумѣ скорости проявленія приходится Na_2SO_3 приблизизительно 0,4 гр. (таблица XVI), что соотвѣтствуетъ приблизительно $C_6H_3(OH)(NH_2)_2 + 3Na_2SO_3$. (По этому отношенію на 0,124 гр. амидола Na_2SO_3 должно быть 0,378 гр., т. е. количество, близко подходящее къ найденному 0,4 гр.

Таблица XV.

	LiOH.	NaOH.	KOH.	Na_2CO_3.	K_2CO_3.	Na_3PO_4.	$C_2H_5.NH_2$	$C_3H_7.NH_2$.	$(CH_3)_2NH$.	$(C_2H_5)_2NH$.	Na_2SO_3.
Пирокатехинъ.	16 мин.	40 с.	40 с.	210 с.	210 с.	210 с.	—	—	70 с.	35 с.	—
Гидрохинонъ .	15 »	100 »	140 »	360 »	300 »	270 »	—	—	90 »	35 »	—
Глицинъ	едва въ 3 ч.	130 »	240 »	180 «	210 »	1200 »	—	—	120 »	60 »	—
Эдинолъ	6 мин.	20 »	35 »	60 »	60 »	90 »	—	—	45 »	20 »	—
Метолъ	5 »	25 »	30 »	45 »	45 »	70 »	20 с.	45 с.	22 »	10 »	—
Адуролъ	14 »	120 »	130 »	150 »	120 »	210 »	50 »	110 »	70 »	25 »	—
Эйконогенъ . .	7 »	105 »	135 »	105 »	90 »	125 »	70 »	120 »	80 »	80 »	—
Діогенъ	25 »	300 »	240 »	180 »	135 »	420 »	—	—	140 »	140 »	—
Пирогаллолъ .	4 »	—	—	135 »	120 »	150 »	—	—	22 »	10 »	—
Амидолъ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица XVII.

	LiOH.	NaOH.	KOH.	Na_2CO_3.	K_2CO_3.	Na_3PO_4.	$(C_2H_5)NH_2$.	$C_3H_7.NH_2$.	$(CH_3)_2NH$.	$(C_2H_5)_2NH$.	Na_2SO_3.
Пирокатехинъ.	1	25	25	5	5	5	—	—	14	28	—
Гидрохинонъ .	1	10	7	2,8	3,3	3,7	—	—	11	28	—
Глицинъ	<1	7,7	4	5,5	5	<1	—	—	8,3	16,6	—
Эдинолъ	2,8	50	28	16,6	16,6	11	—	—	22	50	Слабо проявл.
Метолъ	3,3	40	33	22	22	14	—	—	45	100	Проявл.
Адуролъ. . . .	1	8,3	7,7	6,6	8,3	5	50	22	14	40	Очень слабо.
Эйконогенъ . .	2,4	10	7,4	10	11	8	20	9	12,5	12,5	Слабо.
Діогенъ	<1	3,3	4	5,5	7,4	2,4	14,3	8,3	7	7	Очень слабо.
Пирогаллолъ .	4	—	—	7,4	8,3	6,6	—	—	45	100	—
Амидолъ . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	33,3

Таблица XVI.

№№	Количество Na_2SO_3	Продолжит.
1	0,1	135 сек.
2	0,2	70 »
3	0,4	30 »
4	0,8	25 »
5	1,6	25 »

Въ таблицѣ XVII еще указано на органическія вещества, проявляющія безъ щелочей съ одной только сѣрнистонатріевой солью Na_2SO_3.

Сравнимъ данныя таблицы XVII съ имѣющимися данными фонъ Гюбля («Die Entwicklung bei zweifelhaft richtiger Exposition» стр. 44), переводя его данныя къ выбранной нами единицѣ. Представивъ эти данныя въ таблицѣ по образцу нашей таблицы, получимъ:

Таблица фонъ Гюбля.

Названіе органическаго вещества.	Скорость прояв. съ NaOH.	Скорость проявит. съ K_2CO_3.
Пирокатехинъ .	25	6
Гидрохинонъ .	15	5
Глицинъ . . .	8	5
Метолъ . . .	—	19
Адуролъ . . .	—	12,5
Эйконогенъ. .	—	7,5
Діогенъ . . .	—	4,0
Пирогаллолъ .	—	9,5

При сравненіи оказывается нѣкоторая разница, происшедшая, вѣроятно, оттого, что фонъ Гюбль бралъ не молекулярныя количества и другія концентраціи, имъ не указанныя.

Какіе же выводы можно сдѣлать по даннымъ этой таблицы?

LiOH для проявленія является очень слабой щелочью. Наиболѣе сильной щелочью является диэтиламинъ, а затѣмъ уже NaOH. При сравненіи дѣйствія на скорость проявленія NaOH и KOH почти во всѣхъ случаяхъ NaOH является болѣе сильной щелочью; обратное видимъ мы при сравненіи Na_2CO_3 и K_2CO_3; послѣдній въ большинствѣ случаевъ является болѣе сильной щелочью. Na_3PO_4 сравнительно слабая щелочь. Амины вообще сильныя щелочи, первичные амины подчиняются найденному бр. Люмьеръ и Зейевецомъ положенію: «чѣмъ проще радикалъ, тѣмъ сильнѣе онъ дѣйствуетъ», вторичные же амины этому положенію не подчиняются: диэтиламинъ дѣйствуетъ сильнѣе, чѣмъ диметиламинъ.

Вторая часть ихъ положенія: «чѣмъ меньше число замѣстителей, тѣмъ дѣйствіе ихъ сильнѣе» не подтверждается данными этой таблицы: диэтиламинъ дѣйствуетъ сильнѣе, чѣмъ моноэтиламинъ.

Одна и та же щелочь дѣйствуетъ сильнѣе или слабѣе въ зависимости отъ природы органическаго вещества, напр., NaOH съ пирокатехиномъ дѣйствуетъ въ 2,5 раза сильнѣе, чѣмъ NaOH съ гидрохинономъ; щелочи, дѣйствующія одинаково сильно съ однимъ органическимъ веществомъ, съ другимъ дѣйствуютъ различнымъ образомъ, напр. дѣйствіе NaOH и $(C_2H_5)_2NH$ съ эдиноломъ выражается скоростью 50 въ обоихъ случаяхъ, между тѣмъ какъ дѣйствіе ихъ съ пирокатехиномъ выражается скоростями 25 и 28, а съ метоломъ 40 и 100.

Данныя этой таблицы, наконецъ указываютъ на измѣненіе въ скоростяхъ проявленія въ зависимости отъ измѣненія химическаго состава органической части проявителя.

Ортосоединенія обладаютъ большею скоростью проявленія, чѣмъ парасоединенія (пирокатехинъ съ пирогаллоломъ въ сравненіи съ гидрохинономъ). Введеніе карбоксильной группы (глицинъ) сильно ослабляетъ проявляющую способность вещества и дѣлаетъ это вещество съ нѣкоторыми щелочами почти не дѣйствующимъ (съ LiOH и Na_3PO_4). Присутствіе амидной группы (эдинолъ) и амидной группы, въ которой H замѣненъ жирнымъ остаткомъ (метолъ) усиливаетъ скорость проявленія. Замѣна H бензольнаго ядра спиртовой группой (CH_2OH) не ослабляетъ проявляющей способности (эдинолъ). Введеніе галоидной группы въ органическомъ веществѣ проявителя (адуролъ) дѣлаетъ это вещество съ нѣкоторыми щелочами болѣе сильно дѣйствующимъ, а съ другими болѣе слабо дѣйствующимъ проявителемъ.

Введеніе сульфогруппы значительно ослабляетъ скорость проявленія (сравненіе діогена съ эйконогеномъ). Всѣ эти выводы не

противорѣчатъ найденнымъ другими методами соотношеніямъ между проявительными свойствами органическаго вещества и его химическимъ составомъ.

Итакъ настоящей работой сдѣлана попытка установить количественную связь между щелочами и органическимъ веществомъ проявителя, найти нѣкоторыя условія, которыми опредѣляется скорость проявленія (необходимость воднаго раствора, замедленіе скорости спиртомъ), и выразить въ числовыхъ величинахъ вліяніе щелочей на скорость проявленія различныхъ органическихъ веществъ.

Произведена эта работа въ химической лабораторіи Императорскаго Юрьевскаго Университета подъ руководствомъ прив.-доц. А. Д. Богоявленскаго, которому выражаю глубокую и искреннюю благодарность.

Юрьевъ. Мартъ 1903.

Изъ лабораторіи при Старорусскихъ минеральныхъ водахъ.

О нѣкоторыхъ основныхъ соляхъ четырехатомнаго урана.

Н. А. Орлова.

Какъ извѣстно, изъ раствора UCl_4 въ водѣ не удавалось получать кристаллическаго соединенія, при выпариваніи же досуха въ пустотѣ получается всегда аморфная темнозеленая масса. Алой въ 1899 г. описалъ полученіе, повидимому, гидратнаго соединенія UCl_4 дѣйствіемъ эфира на спиртовый растворъ UCl_4, но не далъ анализа этого продукта. Онъ же получилъ черное вещество $UCl_45UO_210H_2O$ дѣйствіемъ гидрата закиси урана на растворъ UCl_4.

Продолжая описанные мной въ Ж. Р. Х. О. въ 1902 году опыты надъ полученіемъ гидратнаго соединенія UCl_4, я испробовалъ также и видоизмѣненный способъ Алоя, именно подвергалъ дѣйствію свѣта растворъ UO_2Cl_2 въ смѣси 2 частей эфира съ 1 частью спирта. При долгомъ стояніи и слабомъ освѣщеніи получался кристаллическій осадокъ, чаще же получался мелкій порошокъ, или липкій полужидкій осадокъ, который для анализа растворялся въ спиртѣ и снова осаждался эфиромъ. Анализъ приводитъ къ составу хлорокиси съ отношеніемъ U : Cl, какъ 3 : 4. Для кристалловъ, высушенныхъ между бумагой надъ H_2SO_4, получены были такія числа:

		Теор. для $UCl_4 2UO_2 13H_2O$.
U	62,18%	61,96%
Cl	11,97%	12,27%

Взято вещества 0,4852. Получено U_3O_8 0,3555, AgCl 0,2350.

Для порошка, переосажденнаго эфиромъ и высушеннаго въ теченіе сутокъ надъ H_2SO_4, найдено:

	I	II	Теор. для $UCl_4 2UO_2 H_2O$:
U	76,39	75,92	76,20
Cl	15,23	15,30	15,09

I. Взято вещества 0,1300. Получено U_3O_8 0,1170, AgCl 0,0800.
II. Взято вещества 0,6542. Получено U_3O_8 0,5852, AgCl 0,4048.

Послѣ сушенія при 100° получено:

	I	II	Теор. для $UCl_4 4UO_2$:
U	81,01	81,83	81,57
Cl	9,25	9,32	9,69

I. Взято вещества 0,9680. Получено U_3O_8 0,9240, AgCl 0,3660.
II. Взято вещества 0,7115. Получено U_3O_8 0,6860, AgCl 0,2680.

Слѣдовательно, при сушеніи происходитъ потеря половиннаго количества хлора съ замѣной его на кислородъ.

Описываемыя хлорокиси легко растворяются въ водѣ и спиртѣ; высушенная при обыкновенной температурѣ растворяется съ темно-зеленымъ цвѣтомъ, высушенная при 100° съ буровато-чернымъ. Съ растворомъ щавелевоаммоніевой соли хлорокись $UCl_4 2UO_2$ даетъ черный осадокъ основной соли; при избыткѣ реагента осадокъ начинаетъ разлагаться и переходитъ въ растворъ въ видѣ двойной соли (соли «урановощавелевой кислоты» по номенклатурѣ Кольшюттера).

Основная щавелевая соль, какъ неописанная еще, подвергнута была анализу. Получены были слѣдующія числа:

	I	II	Теор. для $U(C_2O_4)_2 2UO_2$.
U	75,58	75,61	74,92
C_2O_4	17,96	18,03	18,39

I. Взято вещества 0,5300, получено U_3O_8 0,4720, получено $CaCO_3$ (отъ прокаливанія CaC_2O_4) 0,1082.
II. Взято вещества 0,6966, получено U_3O_8 0,6206, $CaCO_3$ 0,1423.

Описанными изслѣдованіями подтверждается галоидангидридный характеръ UCl_4, такъ какъ, повидимому, уже самое раствореніе вещества въ H_2O или спиртѣ есть процессъ разложенія его съ обра-

зованіемъ хлорокиси. Весьма вѣроятно, что существуютъ и другіе типы хлорокисей, кромѣ $UCl_4 2UO_2$, $UCl_4 4UO_2$ и $UCl_4 5UO_2$ (Алой), и въ этомъ отношеніи четырехатомный уранъ примыкаетъ къ сходнымъ съ нимъ болѣе легкимъ членамъ періодической системы.

Къ характеристикѣ кетонныхъ реакцій.

А. Клдіашвили.

Настоящее сообщеніе является продолженіемъ ряда работъ, имѣющихъ цѣлью изученіе кетонныхъ реакцій и выполненныхъ въ нашей лабораторіи по инициативѣ и подъ руководствомъ П. И. Петренко-Критченко.

Какъ извѣстно, на основаніи своихъ работъ, П. Петренко-Критченко и Е. Ельчаниновъ пришли къ заключенію, что α-дикетоны вступаютъ въ реакцію съ фенилгидразиномъ быстрѣе, энергичнѣе, чѣмъ простые жирные кетоны и при переходѣ къ соотвѣтствующимъ циклическимъ α-дикетонамъ наблюдается еще большее увеличеніе указанной реакціонной способности [1]). Причину повышенія реакціонной способности у циклическихъ дикетоновъ Петренко и Ельчаниновъ склонны объяснять гипотезой, по которой взаимное вліяніе двухъ карбонильныхъ группъ

$$\begin{array}{cc} | & | \\ C & - & C \\ \| & & \| \\ O & & O \end{array}$$

въ циклическихъ дикетонахъ должно проявляться съ большей силой, благодаря фиксаціи послѣднихъ, чѣмъ въ жирныхъ дикетонахъ, гдѣ допускается свободное вращеніе атомовъ.

Въ послѣднее время въ нашей лабораторіи былъ выработанъ способъ полученія болѣе чистаго спирта, чѣмъ тотъ, съ которымъ пришлось работать Петренко и Ельчанинову. Моей задачей поэтому было повторить предыдущія изслѣдованія по измѣренію скоростей реакцій α-дикетоновъ и монокетоновъ съ фенилгидразиномъ въ тщательно очищенной средѣ. Результаты, полученные по этому вопросу, хотя и отличаются по цифровымъ даннымъ отъ результатовъ Ельчанинова, но они приводятъ къ тѣмъ же выводамъ, къ какимъ пришли Петренко и Ельчаниновъ.

По собраннымъ даннымъ, скорость реакцій для α-дикетоновъ значительно больше, чѣмъ для монокетоновъ. Это констатировано нами для реакцій кетоновъ и свободнаго фенилгидразина въ 80%

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 33, 374.

водноспиртовомъ растворѣ. Температура опытовъ колебалась въ предѣлахъ 15°—17°.

	$CH_3.CO.CH_3$	54,75%
$\frac{M}{2}$	$CH_3.CO.CO.CH_3$	67,25 »
	$CH_3.CO.CO.CH_3$	41,25 »
	$C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5$	0, 5 »
	$C_6H_5.CO.CH.OH.C_6H_5$	5,75 »
	$C_6H_5CO.CO.C_6H_5$	10,00 »
$\frac{M}{2}$	$C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$	1 »

Но то же явленіе еще рѣзче выступаетъ при взаимодѣйствіи кетоновъ съ хлористоводороднымъ фенилгидразиномъ въ 30% уксусномъ растворѣ:

$CH_3.CO.CH_3$	11,75%
$CH_3.CO.CO.CH_3$	87,05 »
$CH_3.CO.CO.CH_2.CH_3$	85, 7 »
$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$	26,25 »

такая же повышенная реакціонная способность наблюдается и для пировиноградной кислоты: $CH_3.CO.COOH$ — 90,5%.

При переходѣ же отъ α-дикетоновъ къ соотвѣтствующимъ циклическимъ кетонамъ и по моимъ даннымъ слѣдуетъ констатировать весьма сильное повышеніе реакціонной способности.

Приводимыя данныя выражаютъ въ % скорость взаимодѣйствія и здѣсь въ 80% водноспиртовомъ растворѣ:

$\frac{M}{2}$ $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ 1,00%

```
        CO    CO
       C/------\C
    CH/ \      / \CH
 M    |  C    C  |          36, 5 »
 -    |  |    |  |
 2  CH\ /CH CH\ /CH
       CH      CH
```

$C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5$ 0, 5 »

```
      CH  CH
   CH/ \C/ \CH
     |  |   |               8,75 »
   CH\ /C\ /CH
      C    C
      |    |
      CO—CH2
```

После перечисленныхъ фактовъ остается вполнѣ присоединиться къ выводу Петренко и Ельчанинова и ничуть не раздѣлять взглядовъ Крафта о тождествѣ стереостроенія циклическихъ и жирныхъ соединеній. Что же касается объясненія причины повышенной реакціонной способности у циклическихъ α-дикетоновъ, то на основаніи новѣйшихъ данныхъ можно не согласиться со старымъ толко-

ваніемъ объ исключительномъ вліяніи въ этомъ отношеніи соотвѣтственнаго сосѣдства карбонильныхъ группъ при ихъ фиксаціи.

Вѣдь въ дезоксибензоинѣ и аценафтенонѣ отсутствуютъ пары нефиксированной и фиксированной карбонильныхъ группъ; въ нихъ имѣется лишь по одной карбонильной группѣ, а между тѣмъ и безъ сосѣдства карбонильныхъ группъ наблюдается сильное повышеніе реакціонной способности при переходѣ отъ дезоксибензоина къ соотвѣтствующему циклическому соединенію, аценафтенону: скорость перваго, какъ уже видѣли, 0,5%, а второго 8,75%, т. е. почти въ 18 разъ больше перваго. Въ виду этого, вѣрнѣе было бы вышеозначенную причину объяснять общимъ правиломъ, открытымъ П. Петренко-Критченко, по которому въ циклическихъ кетонахъ и вообще въ циклическихъ соединеніяхъ наблюдается всегда болѣе повышенная реакціонная способность, чѣмъ въ соединеніяхъ съ открытой цѣпью, такъ какъ въ послѣднихъ атомы и группы, вліяющіе на карбонильныя группы, ближе расположены къ послѣднимъ, чѣмъ къ первымъ, т. е. циклическимъ.

Желая выяснить, насколько указанное толкованіе оправдывается и на другихъ аналогичныхъ кетонныхъ реакціяхъ, былъ предпринятъ цѣлый рядъ измѣреній скоростей реакцій фенилгидразина съ солями кетонокислотъ; но эти опыты вслѣдствіе сложности процессовъ, которые имѣютъ мѣсто въ водныхъ растворахъ солей, дали лишь неясныя указанія.

Для измѣренія мы выбрали ацетондиуксусную кислоту и опредѣляли для ея солей часовую скорость реакцій съ фенилгидразиномъ въ 30% водноспиртовомъ растворѣ, а не въ 80%, такъ какъ указанныя соли трудно или вовсе не растворялись въ послѣднемъ:

$CO<{}^{CH_2.CH_2.COO}_{CH_2.CH_2.COO}>Mn$	18, 5%
» Mg	18,75 »
» Ba	14, 5 »
$KOOC-CH_2-CH_2-CO-CH_2.CH_2.COOK$	10,00 »
$NaOOC.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.COONa$	13,75 »

Какъ видно изъ данныхъ, двуосновная ацетондиуксусная кислота замыканіемъ цѣпи двуатомнымъ щелочноземельнымъ металломъ Ba, а также Mn и Mg, даетъ замѣтное повышеніе реакціонной способности въ сравненіи со щелочными солями одноатомныхъ металловъ K и Na, но утверждать, что повышеніе реакціонной способности въ данномъ случаѣ зависитъ отъ замыканія цѣпи, было бы черезчуръ смѣло. Является вопросъ, не зависитъ ли это обстоятельство отъ атомности данныхъ металловъ, отъ ихъ специфическаго характера.

Въ виду этого я попытался разрѣшить послѣднее сомнѣніе изученіемъ реакцій солей одноосновныхъ кетонокислотъ, по составу соотвѣтствующихъ солямъ ацетондиуксусной кислоты.

Данныя, полученныя въ этомъ направленіи для солей такой одноосновной кислоты, левулиновой, таковы:

$(CH_3.CO.CH_2.CH_2.COO)_2Ca$		25 %
»	Sr	21 »
»	K	21, 5 »
»	Na	20,25 »

Повидимому, и здѣсь на одноосновной кетонокислотѣ, соли которой не могутъ образовать молекулы замкнутаго строенія, максимальныя скорости наблюдаются для солей двуатомныхъ металловъ.

Такимъ образомъ, вопросъ о примѣнимости вышеуказаннаго толкованія относительно причины повышенной реакціонной способности нѣкоторыхъ солей ацетондиуксусной кислоты пока остается открытымъ.

Одесса. 10 марта 1903 г.

Изслѣдованіе нѣкоторыхъ сортовъ Камскаго льна.

Студ. Н. Дингильштедта.

По предложенію покойнаго проф. И. И. Канонникова, мною было изслѣдовано нѣсколько типичныхъ русскихъ образцовъ льна и кудели [1]), какія я имѣлъ возможность достать въ Казани, благодаря любезности директора Алафузовскихъ фабрикъ и заводовъ Б. А. Веселовскаго.

Изслѣдованіе упомянутыхъ образцовъ состояло въ опредѣленіи въ нихъ количества: 1) гигроскопической воды, 2) целлюлозы, 3) жирныхъ и воскоподобныхъ веществъ и 4) золы; самыя же опредѣленія этихъ веществъ велись слѣдующимъ образомъ.

1. Опредѣленіе гигроскопической воды. Пробы около 10—15 гр. высушивались въ банкахъ при 100°—105° въ теченіе 4,5 часовъ, охлаждались въ эксикаторѣ и взвѣшивались (при чемъ банки закрывались притертыми крышками); убыль въ вѣсѣ показывала количество улетѣвшей воды. 4,5 часа сушки были приняты мною за норму, такъ какъ по истеченіи этого времени количество кудели почти не убывало въ вѣсѣ.

2. Опредѣленіе целлюлозы производилось по способу Геннеберга

---

[1]) Эти понятія, надо замѣтить, чрезвычайно смѣшанны на рынкѣ, почему я буду называть льномъ его чесаную разность, а куделей—очёсъ.

и Штомана, т. е. взятыя пробы кипятились по $^1/_2$ часа послѣдовательно: 1) въ $1,25^0/_0$ растворѣ H_2SO_4, 2) 2 раза въ свѣжихъ порціяхъ дистиллированной воды, 3) въ $1,25^0/_0$ растворѣ KOH и, наконецъ, 4) снова въ двухъ порціяхъ дистил. воды. Послѣ каждаго кипяченія, не давая жидкости отстаиваться (какъ это полагается по способу Геннеберга и Штомана), такъ какъ въ отстоѣ осаждалась грязь и кострика, которыя при отстаиваніи могли попасть вмѣстѣ съ клѣтчаткой, я придерживалъ стеклянной палочкой самыя волокна и быстро сливалъ жидкость вмѣстѣ съ ненужнымъ соромъ, слегка отжимая куделю той же палочкой. Послѣ всѣхъ перечисленныхъ манипуляцій пробы тщательно промывались сначала горячей, потомъ холодной водой, спиртомъ, эфиромъ и высушивались при 80°—95° до постояннаго вѣса. Въ наиболѣе плохихъ сортахъ волокна содержаніе целлюлозы опредѣлялось: 1) въ предварительно очищенныхъ и расчесанныхъ пробахъ и 2) параллельно съ этимъ, въ пробахъ неочищенныхъ, т. е. такъ, какъ производились и всѣ другія опредѣленія.

3. Опредѣленіе жирныхъ и воскоподобныхъ веществъ производилось въ приборахъ Сокслета помощью эфира, не содержащаго въ себѣ спирта, который повышаетъ количество извлекаемыхъ эфиромъ веществъ. Извлеченіе продолжалось обыкновенно 5 часовъ, послѣ чего содержимое колбочекъ выливалось въ тарированныя стеклянныя чашки. Оставшіеся послѣ испаренія эфира твердые жиры и воски высушивались при 63°—67° въ теченіе 1,5 часовъ и взвѣшивались.

4. Опредѣленіе золы. Отвѣшенное количество волоконъ обливалось въ фарфоровомъ тиглѣ концентр. HNO_3, которая затѣмъ выпаривалась легкимъ подогрѣваніемъ, а обуглившаяся масса прокаливалась сначала на слабомъ, затѣмъ на сильномъ огнѣ.

Далѣе, чтобы можно было видѣть нѣкоторую зависимость между внѣшними достоинствами волокна и его химическимъ составомъ, я позволю себѣ описать имѣвшіеся у меня образцы Камскаго льна, сохраняя тѣ №№ и названія, подъ которыми они значатся на Алафузовскомъ заводѣ.

1. Ленъ Булычева № 26, типическаго льняного бѣлесоватаго цвѣта, имѣетъ довольно ровный блескъ, крѣпкое, толщины человѣческаго волоса и длиною [1]) отъ 40—75 сант. волокно, недурно расчесанное, хотя не вездѣ ровное и довольно грубое на ощупь, почти съ полнымъ отсутствіемъ кострики.

---

[1]) Имѣются въ виду максимумъ и минимумъ длины въ такъ называемой ручкѣ, т. е. отдѣльно связанномъ пучкѣ волоковъ.

2. Ленъ № 20 изъ Нолинска, подъ названіемъ «нормальный». Болѣе темнаго цвѣта (по сравн. съ № 26), очень слабый и неровный блескъ, менѣе крѣпкое и болѣе грубое волокно, длиною отъ 40—70 сант., съ ничтожнымъ количествомъ кострики.

3. № 18—высшій сортъ куделн. Образцы изъ Яранска и Оханска разнятся между собою только по содержанію костры. Оба они имѣютъ ровный свѣтло-желтый цвѣтъ, крѣпкое, тонкое, не очень спутанное волокно, хотя измѣреніе приблизительной длины его очень затруднительно.

4. № 16, куделя («сортъ выше средней»). Яранская куделя (Малкова) сѣро-желтаго цвѣта, значительно грязнѣе № 18, съ тонкимъ неровнымъ волокномъ; костры мало. Оханская (Дробинина) — болѣе грязнаго цвѣта, съ большимъ количествомъ костры, но съ лучшимъ по длинѣ и толщинѣ волокномъ.

5. Перележанный ленъ, № 12. Весьма неровно окрашенное (полосы свѣтло-сѣраго и желтаго или бураго цвѣтовъ), непрочное, полусгнившее, но не спутанное волокно, очень тонкое и длинное. Въ темныхъ полосахъ масса кострики.

6. Недолежанный (ленъ) — темно-желтаго, почти бураго цвѣта съ чрезвычайно грубымъ неровнымъ волокномъ, длиною отъ 50—95 сант. Костры, сравнительно, немного, но она, очевидно, вслѣдствіе недорастворенія пектиновыхъ элементовъ, на столько крѣпко сидитъ на волокнѣ, что почти не поддается отчёсу.

7. № 10 (куделя). Яранская—бураго цвѣта и несравненно грузнѣе Оханской того же №, что замѣтно отражается на количествѣ золы. Оба односортка имѣютъ тонкое, крѣпкое спутанное волокно.

8. Куделя № 6. Какъ Яранская, такъ и Оханская имѣютъ тѣ же цвѣта, что и № 10. Вообще же этотъ сортъ гораздо чище № 10-го.

9. Наконецъ, какъ образчикъ самаго плохого сорта кудели, я имѣю куделю № 4 изъ Нолинска. Свѣтло-желтаго, неровнаго въ различныхъ мѣстахъ, цвѣта, тонкое, короткое, неровное и очень слабое на разрывъ волокно; костры сравнительно мало.

Для сравненія съ анализами перечисленныхъ сортовъ льна и кудели, я продѣлалъ анализъ одного изъ лучшихъ сортовъ расчесаннаго Вологодскаго льна. Въ цѣлой ручкѣ этотъ образецъ типичнаго льняного цвѣта, съ шелковистымъ отливомъ, великолѣпно прочесанный; тонкое, ровное какъ по толщинѣ, такъ и по длинѣ (около 75 сант.) волокно, само собой безъ признаковъ кострики.

Результаты моихъ изслѣдованій приведены въ нижеслѣдующихъ таблицахъ.

Таблица I.

Результаты опредѣленія гигроскопической воды.

№ сорта волокна.		Вѣсъ взятаго вещ. до сушки.	Убыль въ вѣсѣ послѣ сушки.	% H_2O.	Средній %.
№ 26.		12,693	0,965	7,60	7,36
		14,210	1,011	7,14	
№ 20.		10,060	0,693	6,88	6,85
		12,113	0,8271	6,82	
№ 18.	Оханс.	13,528	1,079	7,97	7,92
		11,6285	0,9125	7,84	
		10,978	0,873	7,95	
	Яранс.	14,896	0,890	5,97	6,03
		15,788	0,954	6,04	
		11,081	0,676	6,10	
№ 16.	Оханс.	15,096	0,8185	5,42	5,47
		10,4695	0,5845	5,58	
		9,782	0,531	5,42	
	Яр.	16,9665	1,312	7,73	7,49
		12,002	0,869	7,24	
№ 12. Перележанн.		14,184	0,886	6,24	6,45
		23,187	1,544	6,66	
№ Недолежанн.		19,0605	1,856	9,73	9,54
		11,573	1,0819	9,35	
№ 10.	Оханс.	16,227	1,144	7,05	7,34
		12,954	0,969	7,48	
		12,2625	0,9205	7,50	
	Яранс.	15,320	1,093	7,13	7,25
		18,262	1,291	7,07	
		13,931	1,052	7,55	
№ 6.	Оханс.	14,448	1,018	7,04	6,99
		12,917	0,896	6,93	
		11,381	0,797	7,00	
	Яранс.	9,684	1,082	11,17*)	7,23
		10,597	0,75	7,08	
		12,439	0,917	7,37	
№ 4. Нолинская.		12,810	1,628	12,70*)	
		15,052	1,204	8,00	8,25
		27,000	2,291	8,50	

*) Цифры 11,17% и 12,7%—результатъ опредѣленій количества воды почти тотчасъ же послѣ полученія образцовъ съ фабрики; всѣ остальные образцы довольно долго лежали въ лабораторіи и успѣли высохнуть.

Вологодскій ленъ . . .	8,8245	0.642	7,28	7,14
	7,318	0,513	7,01	

Таблица II.

Опредѣленіе количества целлюлозы.

№ сорта.		Навѣска.	Количество целлюлозы.	%.	Средній %.
Вологодскій ленъ . . .		2,29 2,964	1,786 2,325	78,00 78,44	78,22
№ 26.		2,868 3,290	2,160 2,488	75,31 75,62	75,47
№ 20.		1,523 2,584	1,082 1,846	71,04 71,44	70,61
№ 18.	Оханская. расч.	2,161 2,421 2,8423	1,5777 1,780 2,097	73,00 73,52 73,79	73,66
	Оханская. нерас.	1,50 2,225 1,825	1,069 1,571 1,310	71,26 70,60 71,80	71,22
	Яранская. расч.	2,85 3,79 2,411	2,218 2,901 1,873	77,82 76,54 77,68	77,35
	Яранская. нерас.	2,572 3,067 1,825	1,819 2,1531 1,293	70,72 70,20 70,84	70,59
№ 16.	Оханс. расч.	2,013 2,252 1,940	1,445 1,649 1,374	71,78 72,77 70,89	72,28
	Яранс. расч.	2,177 2,110 1,457	1,556 1,515 1,032	71,47 71,80 70,83	71,64
№ 10.	Оханс. нер.	2,549 2,500 1,903	1,803 1,740 1,448	70,73 69,60 76,09	70,16
	Яранс. нер.	2,097 2,471 2,526	1,501 1,7631 1,768	71,58 71,35 72,87	71,46
№ 6.	Оханс. нер.	2,390 2,380 1,530	1,637 1,617 1,128	68,49 67,94 73,72	68,22
	Яранс. нер.	1,871 1,930 1,397	1,260 1,333 1,068	67,34 69,06 76,45	68,20
№ 4. Нолинская.	нер.	2,719 2,735 1,593	1,828 1,854 1,098	67,23 67,78 68,92	67,51
№ 12. Перележанный.		3,005 2,555	2,125 1,830	70,71 71,62	71,17 (Нечесанные.)
Недолежанный.		2,510 2,484	1,747 1,736	69,60 69,85	69,73 (Нечесанные.)
Гигроскопическая вата.		2,580	2,5295	98,04%	

Таблица III.

Опредѣленіе количества жирныхъ и воскоподобныхъ веществъ.

№ сорта.		Навѣска.	Колич. жирн. и воск. вещ.	%.	Средній %.
Вологодскій ленъ . . .		6,805	0,058	0,85	0,88
		11,056	0,100	0,90	
№ 26.		13,199	0,191	1,44	1,42
		11,728	0,163	1,39	
№ 20.		14,313	0,231	1,61	1,61
		8,804	0,141	1,60	
№ 18.	Ох.	10,715	0,184	1,71	1,67
		10,106	0,165	1,63	
	Яр.	14,831	0,283	1,90	1,87
		10,4015	0,191	1,84	
№ 16.	Ох.	9,888	0,1795	1,81	1,84
		14,275	0,2675	1,87	
	Яр.	11,840	0,2080	1,75	1,80
		11,314	0,2095	1,85	
№ 10.	Ох.	11,985	0,216	1,80	1,72
		11,342	0,185	1,63	
	Яр.	14,227	0,302	2,12	2,08
		12,879	0,263	2,04	
№ 6.	Ох.	12,020	0,209	1,73	1,72
		10,583	0,180	1,70	
	Яр.	11,520	0,208	1,80	1,93
		9,847	0,202	2,05	
№ 4. Нол.		11,761	0,183	1,55	1,55
		13,846	0,213	1,54	
№ 12. Перележанный.		21,649	0,364	1,68	1,71
		15,0245	0,2601	1,73	
Недолежанный.		10,8190	0,163	1,50	1,52
		17,8045	0,274	1,54	

*

Таблица IV.

Опредѣленіе количества золы.

№ сорта.		Навѣска.	Количество золы.	%.	Средній %.
Вологодскій ленъ. . .		1,256	0,010	0,79	0,83
		1,031	0,009	0,87	
№ 26.		1,569	0,0173	1,10	1,12
		1,749	0,020	1,14	
№ 20.		1,816	0,021	1,15	1,15
		1,490	0,017	1,14	
№ 18.	Оханс.	1,250	0,014	1,12*	
		1,959	0,022	1,12	1,17
		1,387	0,017	1,22	
	Яранс.	1,210	0,0131	1,08*	
		1,084	0,0135	1,24	1,25
		1,288	0,0162	1,25	
№ 16.	Оханс.	1,415	0,0185	1,30	1,30
		1,307	0,017	1,30	
		1,080	0,013	1,20*	
	Яранс.	1,089	0,0148	1,36	1,34
		1,128	0,015	1,32	
		0,885	0,011	1,24*	
№ 10.	Оханс.	0,915	0,012	1,31*	
		1,236	0,018	1,45	1,46
		1,227	0,018	1,46	
	Яранс.	1,700	0,029	1,70*	
		1,135	0,021	1,85	1,87
		1,321	0,025	1,89	
№ 6.	Оханс.	1,068	0,012	1,12*	
		0,926	0,0125	1,35	1,35
		1,035	0,014	1,35	
	Яранс.	0,746	0,008	1,07*	
		1,155	0,016	1,38	1,35
		1,058	0,014	1,32	
№ 4.		0,650	0,011	1,69*	
		1,450	0,027	1,86	1,87
		1,447	0,027	1,87	
№ 12. Перележанный.		1,320	0,015	1,13	1,18
		1,963	0,024	1,22	
Недолежанный.		1.808	0,021	1,16	1,16
		1,892	0,022	1,16	

Обозначенные * результаты получаются изъ расчесанной кудели.

ПРОТОКОЛЪ

ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

Р. Ф. Химическаго Общества

8-го мая 1903 г.

Предсѣдательствуетъ Н. С. Курнаковъ, вице-предсѣдатель Отдѣленія.

Дѣлопроизводитель сообщаетъ, что въ настоящемъ году исполняется 50 лѣтъ ученой дѣятельности предсѣдателя Отдѣленія Н. Н. Бекетова:

Въ собраніи физико-математическаго факультета Имп. Спб. Университета 17 мая 1853 г., происходившемъ подъ предсѣдательствомъ декана Э. Ленца при секретарѣ П. Чебышевѣ, Николай Николаевичъ публично защищалъ диссертацію на степень магистра химіи подъ заглавіемъ: «О нѣкоторыхъ новыхъ случаяхъ химическаго сочетанія и общія замѣчанія объ этихъ явленіяхъ». Оппонентами были проф. А. А. Воскресенскій и кандидатъ Скобликовъ. Диссертація эта была первымъ ученымъ трудомъ Н. Н. Бекетова, и день диспута, когда она стала общеизвѣстной, всего правильнѣе принять за начало ученой дѣятельности Николая Николаевича.

По предложенію Совѣта Отдѣленіе постановило:

1) Послать Н. Н. Бекетову въ день пятидесятилѣтія его ученой дѣятельности привѣтственную телеграмму.

2) Внести въ Общій Совѣтъ Р. Ф. Х. Общества (согласно § 7 устава) предложеніе объ избраніи Н. Н. Бекетова почетнымъ членомъ Общества.

Такое же постановленіе сдѣлано въ засѣданіи Отдѣленія Физики 13-го мая.

Поэтому 17-го мая будетъ послана слѣдующая телеграмма:

Глубокоуважаемый
Николай Николаевичъ!

Пятьдесятъ лѣтъ назадъ 17 мая 1853 года Вы защищали въ С.-Петербургскомъ Университетѣ свою магистерскую диссертацію. Горячо привѣтствуя Васъ въ день пятидесятилѣтія Вашей ученой дѣятельности, Русское Физико-Химическое Общество желаетъ

Вамъ здоровья, силъ и бодрости духа, чтобы, продолжая дѣйствовать съ присущей Вамъ живостью и отзывчивостью на поприщѣ физико-химическихъ изслѣдованій, Вы еще долгіе годы украшали своимъ именемъ списки членовъ Русскаго Физико-Химическаго Общества. Да послужитъ Вашъ чистый образъ, Ваша полувѣковая безкорыстная преданность наукѣ примѣромъ и поддержкою какъ нынѣ дѣйствующимъ, такъ и будущимъ русскимъ химикамъ и физикамъ.

Совѣтъ Русскаго Физико-Химическаго Общества.

Согласно постановленію Отдѣленія Химіи въ засѣданіи 10-го апрѣля и Отдѣленія Физики въ засѣданіи 15-го апрѣля, ко дню столѣтія атомистической теоріи Дальтона въ Манчестеръ на имя президента Manchester Literary and Philosophical Society была послана привѣтственная телеграмма слѣдующаго содержанія:

Президенту Манчестерскаго Литературно-Философскаго Общества.

Понятіе объ атомахъ, объединивъ при посредствѣ химіи всю философію природы, увѣковѣчило имя Джона Дальтона въ наукѣ. Высоко чтя его память, Русское Физико-Химическое Общество проситъ принять и его привѣтствіе въ день Манчестерскаго торжества въ честь основателя современнаго атомизма. Слава Дальтону!

Президенты: Менделѣевъ, Петрушевскій, Бекетовъ, Егоровъ.
Секретари: Тищенко, Миткевичъ.

The President of the Manchester Literary and Philosophical Society.

The notion of atoms, having unified through Chemistry the whole Philosophy of Nature, has immortalised the name of John Dalton in Science.—Highly reverencing his memory, the Russian Physico-Chemical Society begs you to accept their congratulations on the day of the Manchester celebration in honour of the founder of modern atomism.—Glory to Dalton!

Presidents: Mendeleyeff, Petrushefsky, Beketoff, Egoroff.
Secretaries: Tishtchenko, Mitkevitsh.

Переводъ сдѣланъ членомъ Отдѣленія Химіи И. Я. Дунканомъ.

Дѣлопроизводитель сообщаетъ, что съ 2 по 8 іюня с. г. по новому стилю въ Берлинѣ будетъ происходить V международный конгрессъ по прикладной химіи. По просьбѣ организаціоннаго комитета конгресса еще въ ноябрѣ 1902 г. ему былъ посланъ адресный спи-

сокъ членовъ Отдѣленія, по которому комитетомъ были разосланы приглашенія членамъ Отдѣленія Химіи. Въ виду этого, Совѣтъ предлагаетъ привѣтствовать членовъ конгресса въ день его открытія.

Постановлено послать слѣдующую телеграмму:

Die Chemische Abtheilung der Russischen Physikalisch-Chemischen Gesellschaft sendet dem V Internationalen Kongress für Angewandte Chemie herzliche Glückwünsche einer erfolgreichen, gemeinsamen, die Nationen verbrüdernden, das Wohl der Völker fördernden wissenschaftlichen Arbeit.

Ehrenpresident Mendeleieff.
President Beketoff.
Schriftführer Tistschenko.

14-го іюля сего года въ Екатеринбургѣ состоится Высочайше разрѣшенный съѣздъ уральскихъ химиковъ съ правомъ приглашать на съѣздъ химиковъ и металлурговъ изъ всѣхъ раіоновъ Россіи. Отъ Организаціоннаго Комитета поступило въ Отдѣленіе приглашеніе принять участіе въ трудахъ съѣзда.

Дѣлопроизводитель сообщаетъ, что 20-го апрѣля скончался одинъ изъ молодыхъ членовъ Отдѣленія А. А. Захаревичъ; покойный окончилъ курсъ въ Петербургѣ по естественному разряду физико-матем. факультета въ 1898 г. и состоялъ химикомъ при лабораторіи Александровскаго механическаго завода.

Отдѣленіе почтило память почившаго вставаніемъ.

Дѣлопроизводитель напоминаетъ, что на основаніи § 8 правилъ библіотеки къ 1-му мая книги и журналы обязательно возвращаются въ библіотеку для ежегодной ревизіи и провѣрки.

Библіотека Отдѣленія въ теченіе лѣтнихъ каникулъ до 1-го сентября будетъ открыта по средамъ отъ 12 до 1 часу.

Закрытой баллотировкой избраны въ члены Общества по Отдѣленію химіи Владиміръ Петровичъ Голубъ, Викторъ Моисеевичъ Горбенко, Димитрій Григорьевичъ Герасимовъ и Михаилъ Николаевичъ Федоровъ, предложенные въ засѣданіи 6 марта 1903 года.

Въ библіотеку Отдѣленія за апрѣль мѣсяцъ поступили слѣдующія книги:

Бейльштейнъ Ф. и Явейнъ, Л. Руководство къ качественному и количественному химическому анализу. 2. С.-Петербургъ. 1903 г.

Вѣстникъ 2-го Всероссійскаго съѣзда дѣятелей по климатологіи, гидрологіи и бальнеологіи въ память Императора Петра Великаго. № 1, подъ редакціей В. Губерта. С.-Петербургъ. 1903 г.

Кальнингъ, И. Комментарій къ пятому изданію Россійской фармакопеи и описаніе лѣкарственныхъ средствъ, не вошедшихъ въ фармакопею. Выпускъ 2. Москва. 1903.

Лидовъ, А. Введеніе въ химическую технологію. Харьковъ. 1903 г.

Совинскій, В. Указатель русской литературы по математикѣ, чистымъ и прикладнымъ естественнымъ наукамъ за 1900 г. Вторая серія, т. 2. Кіевъ. 1902 г.

Тарнани, И. Насѣкомыя, вредныя для плодоводства и огородничества, въ губерніяхъ Царства Польскаго, и мѣры борьбы съ этими насѣкомыми. Варшава. 1903 г.

Въ этомъ засѣданіи сдѣланы слѣдующія сообщенія.

1) Е. Е. Вагнеръ сообщаетъ:

«О порядкѣ выдѣленія воды изъ α-гликолей и галоидоводородовъ изъ ихъ галоидангидридовъ».

a) На Кіевскомъ съѣздѣ [1]) (августъ 1898 г.) докладчикомъ было сообщено, что смѣсь триметилэтиленгликола съ несим. метилэтилэтиленгликоломъ, получаемая окисленіемъ обыкновеннаго амилена, даетъ съ уксуснымъ ангидридомъ при 150°, рядомъ съ соотвѣтствующими эфирами гликоловъ, въ качествѣ главныхъ продуктовъ, два изомерныхъ $C_5H_9(C_2H_3O_2)$, кипящихъ 131°—134° и 140°—143° и омыляющихся баритовой водой въ непред. спирты, изъ которыхъ одинъ изомеризуется разведенной кислотой въ метилизопропилкетонъ, а другой въ пентанолъ. Та же смѣсь непред. эфировъ образуется изъ діацетатовъ гликоловъ и уксусной к. при 175°.

Въ настоящее время сообщается о ходѣ дегидратаціи уксусн. ангидридомъ трехъ другихъ гликоловъ, обслѣдованной учениками докладчика подъ его руководствомъ.

Изобутиленгликолъ дегидратируется, по Маковецкому, труднѣе амиленгликоловъ, переходя при 150° почти нацѣло въ $C_4H_8(C_2H_3O_2)_2$ съ т. к. 194° (743,8 мм.) и съ $d^{0°}_{0°} = 1{,}0519$, $d^{20°}_{0°} = 1{,}0436$. При 175° главнымъ продуктомъ (15 гр. изъ 30 гр. гликола) является $C_4H_7(C_2H_3O_2)$ съ т. к. 124°—125° (748,9 мм), не дающій алдегидныхъ реакцій и омыляющійся баритовой водой въ изобутенолъ, содержащій примѣсь изомаслянаго алдегида (Ag-соль: 55,13% Ag). Изобутенолъ съ т. к. 114°—114,5 (761,9 мм.) далъ съ

---

[1]) Статья подъ заглавіемъ «Дегидратація α-гликолей въ непредѣльные спирты» напечатана въ 1898 г. въ апрѣльскомъ выпускѣ протоколовъ Отдѣленія Ф. и Х. Варшавскаго Общества Естествоиспытателей.

уксуснымъ ангидридомъ при 120° эфиръ съ т. к. 123°,6—124°,2 ($d^{0^\circ}_{0^\circ}$ = 0,9323; $d^{19^\circ}_{0^\circ}$ = 0,9135), омылившiйся водой въ изобутенолъ безъ примѣси алдегида. Отсюда слѣдуетъ, что эфиръ изъ гликола представляетъ смѣсь двухъ изомеровъ, изъ которыхъ одинъ омыляется въ изобутенолъ, другой въ изомасляный алдегидъ:

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_2 \\ \diagdown \; /\!\!/ \\ C \\ | \\ CH_2(C_2H_3O_2) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_2 \\ \diagdown \; /\!\!/ \\ C \\ | \\ CH_2.OH \end{array} ;$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; / \\ C \\ \| \\ CH(C_2H_3O_2) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; / \\ C \\ \| \\ CH(OH) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; / \\ CH \\ | \\ CHO \end{array}$$

Тотъ же эфиръ образуется, но гораздо труднѣе, изъ дiацетата и уксусной кислоты при 175°.

Изодибутиленгликолъ даетъ, по Н. А. Прилежаеву, при 170°—180° $C_8H_{16}(C_2H_3O_2)_2$ съ т. к. 123°—125° (12,5 мм.), омыляющiйся баритовой водой обратно въ гликолъ съ т. к. 217°—218° и съ т. пл. 59°—60°, и $C_8H_{15}(C_2H_3O_2)$ съ т. к. 190°—191° (759,8), моментально обезцвѣчивающiй перманганатъ и бромъ, но не дающiй алдегидныхъ реакцiй. При омыленiи моноацетата баритовой водой образуется сравнительно много октиловаго алдегида (Ag — соль: 43,03% Ag) и его продуктовъ уплотненiя, затрудняющихъ изолированiе спирта. Лучшiе результаты даетъ омыленiе съ PbO. Непредѣльный спиртъ $C_8H_{15}OH$ кип. 177°—178° ($d^{0^\circ}_{0^\circ}$ = 0,8652; $d^{20^\circ,5}_{0^\circ}$ = 0,8512). Онъ не даетъ алдегидныхъ реакцiй, но моментально обезцвѣчиваетъ перманганатъ и образуетъ зеркало, оставаясь на продолжительное время въ соприкосновенiи съ влажной Ag_2O при комнатной температурѣ. Спиртъ очень легко изомеризуется въ октиловый алдегидъ, не только HCl, но и уксусной кислотой, ибо послѣ 8-часового нагрѣванiя съ уксуснымъ ангидридомъ при 150° далъ, рядомъ съ эфиромъ, низкокипящiй продуктъ, обнаружившiй алдегидныя свойства. Явленiе это аналогично съ наблюденнымъ Н. А. Меншуткинымъ образованiемъ алдегида при этерификацiи изобутенола при 155°. Особенно интересно открытiе Прилежаева, что изодибутиленгликолъ дегидратируется въ алдегидъ, почти нацѣло, при 4-часовомъ нагрѣванiи при 180° съ чистой во-

дой. Алдегидъ кипитъ, главнымъ образомъ, 150°—151° и даетъ октиловую кислоту ($C_8H_{16}O_2$) Бутлерова съ т. к. 216°—217° (756,6). Реакція продукта дегидратаціи кислая; это даетъ поводъ предполагать, что гликолъ вначалѣ окисляется кислородомъ воздуха въ соотвѣтственную оксикислоту, которая собственно и вызываетъ актъ выдѣленія воды.

Основываясь на приведенныхъ данныхъ, докладчикъ высказываетъ мнѣніе, что при нагрѣваніи изслѣдованныхъ третично-вторичныхъ и третично-первичныхъ гликолей съ ангидридомъ происходитъ не дегидратація гликоловъ въ собственномъ смыслѣ, а отпадъ частицы уксусной кислоты отъ ихъ ацетатовъ, вызываемый, какъ и въ опытахъ Д. П. Коновалова съ эфиромъ третичнаго амиловаго спирта, уксусной кислотой. Отпадъ совершается въ двухъ направленіяхъ и ведетъ къ образованію изомерныхъ непредѣльныхъ моноацетатовъ, изъ которыхъ одинъ омыляется въ непредѣльный спиртъ, другой въ алдегидъ или кетонъ, причемъ остатокъ кислоты удаляется во всѣхъ случаяхъ изъ третичнаго положенія. Напр.:

$$\begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C(C_2H_3O_2) \\ | \\ CH_2(C_2H_3O_2) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3\ \ CH_2 \\ \diagdown\ /\!\!/ \\ C \\ | \\ CH_2(C_2H_3O_2) \end{array} + \begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \| \\ CH(C_2H_3O_2) \end{array}$$

Рядомъ съ такой реакціей протекаетъ еще другая. При всѣхъ опытахъ, вмѣстѣ съ ацетатами, были получены, хотя и въ небольшихъ количествахъ, алдегиды и, повидимому, непредѣльные спирты. Появленіе ихъ объясняется отпадомъ частицы кислоты отъ неполныхъ эфировъ гликоловъ. Напр.:

$$\begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C(C_2H_3O_2) \\ | \\ CH_2.OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3\ CH_2 \\ \diagdown\ /\!\!/ \\ C \\ | \\ CH_2.OH \end{array} + \begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \| \\ CH.OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CHO \end{array}$$

Констатированное образованіе ацетатовъ, омыляющихся въ алдегиды, устанавливаетъ вполнѣ опредѣленно путь перехода гликоловъ въ послѣдніе. Предполагая, что подобнымъ же путемъ протекаетъ дегидратація α-гликоловъ въ обычныхъ условіяхъ, т. е. водой, активированной кислотами, докладчикъ считаетъ вѣроятнымъ, что и въ этомъ случаѣ выдѣленіе воды совершается по двумъ направленіямъ, но непредѣльныхъ спиртовъ не удается тамъ уловить, потому что

реакція ихъ образованія изъ гликоловъ обратима, тогда какъ алдегиды или кетоны обратно въ гликолы не переходятъ, и потому являются единственными конечными продуктами.

Существуетъ ли рядомъ съ такимъ путемъ дегидратаціи еще другой, предполагаемый К. А. Красускимъ, этотъ вопросъ докладчикъ оставляетъ открытымъ и переходитъ къ обсужденію порядка выдѣленія XH изъ галоидангидридовъ гликоловъ.

По опытамъ Г. Е. Вагнера (младшаго) бромистый изобутиленъ держится при подходящихъ условіяхъ вполнѣ аналогично ацетату изобутиленгликола, теряя частицу BrH по двумъ направленіямъ. Нагрѣваніе бромюра со спиртовой щелочью въ открытомъ сосудѣ на водяной банѣ ведетъ къ образованію бромистаго изокротила, окисляющагося перманганатомъ, въ присутствіи Na_2CO_3, около 0° въ оксиизомасляную кислоту, ацетонъ и уксусную к. Бромистый изокротилъ превращается алкоголятомъ натрія въ автоклавѣ при 140°—150° въ изокротиловый эфиръ, держащійся по отношенію къ перманганату аналогично бромюру, давая, кромѣ перечисленныхъ продуктовъ окисленія, еще оксиизомасляный алдегидъ и спиртъ. Продукта первой фазы, каковымъ предположительно долженъ быть этиловый алкоголятъ оксиалдегида, уловить не удается, и потому слѣдуетъ думать, что онъ въ условіяхъ образованія, не смотря на температуру, близкую къ 0°, распадается на спиртъ и оксиалдегидъ, который и даетъ перечисленные продукты окисленія:

$$\begin{matrix} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \| \\ CH(C_2H_5O) \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ COH \\ | \\ CH(C_2H_5O)(OH) \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C.OH \\ | \\ CHO \end{matrix} + C_2H_5(OH)$$

При непосредственномъ нагрѣваніи бромистаго изобутилена съ алкоголятомъ въ автоклавѣ при 140°—150° получается смѣсь изокротиловаго эфира съ изобутениловымъ (т. к. 85°—91°), дающая съ перманганатомъ до 40% ея вѣса первый этиловый эфиръ β-метилглицерина съ т. к. 205°—207° (745,3 мм).

$$\begin{matrix} CH_3 \quad CH_2 \\ \diagdown\ /\!\!/ \\ C \\ | \\ CH_2(C_2H_5O) \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \quad CH_2OH \\ \diagdown\ \diagup \\ COH \\ | \\ CH_2(C_2H_5O) \end{matrix}$$

Работа продолжается.

Тотъ же изслѣдователь получилъ нагрѣваніемъ бромистаго изобутилена съ уксуснонатріевой солью и уксусной кислотой при 150°—160° бромистый изокротилъ и ацетатъ, давшій при омыленіи баритовой водой изобутенолъ съ т. к. 113,°6 (745,3 мм.).

$$\begin{matrix} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \diagup \\ CBr \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \diagup \\ C \\ \| \\ CHBr \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \quad CH_2 \\ \diagdown \diagup\!\!\diagup \\ C \\ | \\ CH_2(C_2H_3O_2) \end{matrix}$$

Предполагается распространить реакцію на другіе бромюры.

Съ двойственностью въ направленіи разсмотрѣнныхъ реакцій докладчикъ сопоставляетъ двоякій способъ выдѣленія воды изъ хлоргидриновъ пропиленгликола и изобутиленгликола P_2O_5 и щавелевой к., открытый на первомъ хлоргидринѣ Анри въ 1871 г., точно установленный на немъ же Михаэлемъ въ 1899 г. и Красускимъ на хлоргидринѣ изобутиленгликола въ 1900 г.

Возвращаясь къ дегидратаціи гликоловъ, Вагнеръ сообщаетъ, что Н. С. Далецкій, повторяя работу Кутюрье [1]), получилъ нагрѣваніемъ пинакона съ уксуснымъ ангидридомъ при 112°—114°, рядомъ съ констатированными послѣднимъ діацетатомъ и діизопропениломъ, дающимъ съ $KMnO_4$ съ хорошимъ выходомъ четырехатомный спиртъ, еще два изомерныхъ $C_6H_{11}(C_2H_3O_2)$, энергично обезцвѣчивающихъ перманганатъ. Одинъ изъ нихъ омыляется баритовой водой въ диметилизопропенилкарбинолъ Маріуцы (т. к. 118°), другой, кипящій 169° при 745,7 мм. ($d^{0°}_{0°} = 0{,}9402$; $d^{17°}_{0°} = 0{,}9280$), — въ новый спиртъ съ т. к. 156° — 157° при 756,4 мм. ($d^{0°}_{0°} = 0{,}8909$; $d^{17°}_{0°} = 0{,}8814$). Высокія т. к. эфира и спирта, а также и малая разница между ними (12°) побуждаютъ признать спиртъ за первичный, образующійся изъ третичнаго эфира или изъ діизопропенила, предположительно по одной изъ слѣдующихъ схемъ, допускающихъ опытную провѣрку:

I)
$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3-C(C_2H_3O_2) \\ | \\ CH_3-C \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3-C(C_2H_3O_2) \\ | \\ CH_3-CH \\ | \\ CH_2(C_2H_3O_2) \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3-C \\ \| \\ CH_3-C \\ | \\ CH_2(C_2H_3O_2) \end{matrix}$$

[1]) Ann. Ch. [6] 454—459 *(1892)*.

$$\text{или}\quad \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_3{-}C \\ | \\ CH_3{-}CH \\ | \\ CH_2(C_2H_3O_2) \end{array} \qquad \text{II)}\quad \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_3{-}C \\ | \\ CH_3{-}C \\ \| \\ CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3{-}C \\ \| \\ CH_3{-}C \\ | \\ CH_2(C_2H_3O_2) \end{array}$$

Наблюденное превращеніе третичнаго спирта въ первичный приравнивается докладчикомъ къ образованію эфира первичнаго спирта—геранiола—изъ линалоола, считаемаго Тиманомъ-Земмлеромъ за третичный спиртъ, и разсматривается какъ доказательство вѣрности такого прогноза.

Третій новый продуктъ изъ пинакона полученъ нагрѣваніемъ его съ уксуснымъ ангидридомъ при 175°. Это — терпенъ $C_{12}H_{20}$ съ т. к. 203°,5—205°,5 при 749,8 мм. ($d^{0^\circ}_{0^\circ} = 0,8746$; $d^{19^\circ}_{0^\circ} = 0,8628$; плотность пара: вычислено: 82,1; найдено: 79,96 и 80,02; *MR* вычислено для 2 F: 54,99; найдено 54,70). Въ виду того, что изопренъ полимеризуется въ дипентенъ, и въ виду того, что діизопропенилъ представляетъ собой метилизопренъ,— позволительно предположить, что новый терпенъ, образующійся уплотненіемъ послѣдняго, окажется диметилдипентеномъ:

$$\begin{array}{c} \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \end{array}\!\!\!\gg C{-}C(CH_3)\!<\!\begin{array}{l} CH_2{-}C(CH_3){=} \\ CH_2{-}CH_2{-} \end{array}\!\!>\!C{-}CH_3 \end{array}$$

Изслѣдованіе всѣхъ продуктовъ продолжается.

б) Отъ имени Н. А. Прилежаева и своего—«объ оксоктенолѣ». Въ диссертаціи докладчика было высказано предположеніе, что оксоктенолъ образуется путемъ окисленія отвѣчающаго ему гликола. Но такъ какъ такой гликолъ не удалось констатировать среди продуктовъ окисленія изодибутилена, то для провѣрки предположенія былъ избранъ обратный путь — возстановленіе. При этомъ оказалось: 1) что оксоктенолъ возстановляется Na и спиртомъ въ гликолъ съ т. к. 201°—202°,5 (744,8 мм.) съ т. пл. 64°,5—65° (C—65,61, H—12,53; вычислено 65,69 и 12,41), 2) что при окисленіи 1 гр. новаго гликола перманганатомъ на холоду получилось 0,6 гр. (теорія 0,8 гр.) оксоктенола съ т. пл. 49°,5 (C—66,62, H—11,29; теорія

66,61 и 11,18) обратно. Изъ образовавшагося рядомъ съ гликоломъ масла удалось получить отвѣчающій оксоктенолу по составу семикарбазонъ $C_8H_{16}(OH)(CN_3H_3O)$ (C—53,71; H—9,43; N—20,89 и 20,97; вычислено 53,70; 9,45 и 20,94%) съ т. пл. 185°,5—186°,5, а такъ какъ оксоктенолъ, не подвергавшійся дѣйствію Na и спирта, какъ оказалось, не реагируетъ не только съ гидроксиламиномъ, но и съ семикарбазидомъ, гидразиномъ, фенилгидразиномъ и пара-бромфенилгидразиномъ, то слѣдуетъ заключить, что въ условіяхъ возстановленія происходитъ еще и изомеризаціи оксоктенола (I) въ кетоспиртъ (II). Такая же изомеризація имѣетъ очевидно мѣсто и при нагрѣваніи его со щавелевой к., ибо тамъ получается непредѣльный кетонъ $C_8H_{14}O$ (III) (C—75,83; H—11,30; вычислено 76,13 и 11,19%). Кетонъ энергично возстановляетъ $KMnO_4$ и окисляется имъ въ кислоты триметилуксусную и уксусную. Семикарбазидъ кетона плав. 151°,5—152° (N—23,03, вмѣсто 22,88).

```
     I             II            III
  C(CH3)3       C(CH3)3        C(CH3)3           C(CH3)3
  |             |              |                 |
  C(OH)         CO             CO                COOH
  |>O           |              |          →      ----------
  C             C(OH)          C                 CH3.COOH.
 /|            /  \           / \\               ----------
CH3CH3       CH3  CH3       CH3  CH2               CO2.
```

2) Е. Е. Вагнеръ сообщаетъ — «о превращеніяхъ среди соединеній камфорной группы».

а) Отъ имени В. О. Брыкнера и своего — «о борниленѣ». По соглашенію съ Л. А. Чугаевымъ, оповѣщенному послѣднимъ въ октябрьскомъ засѣданіи Отдѣленія 1900 г. (Ж. **32**, 654), докладчикъ принялъ на себя изученіе терпеновъ изъ ксантогенатовъ борнеола и изоборнеола. Терпенъ изъ перваго ксантогената оказался борниленомъ, ибо 2 гр. любезно присланнаго Чугаевымъ образца дали съ $KMnO_4$ 1,9 гр. камфорной кислоты съ т. пл. 186°—187° (C—59,72; H—8,33), перешедшей въ ангидридъ съ т. пл. 220°—221°. Другой разъ изъ 18 гр. борнилена было получено 18 гр. кислоты и около 4 гр. неокислившагося терпена обратно. Принимая во вниманіе страшную летучесть этого терпена и проистекающія изъ нея неизбѣжныя потери, можно считать, что реакція окисленія протекаетъ количественно. Кромѣ этой кислоты никакой другой нелетучей, вытягиваемой эфиромъ, не получено.

Борниленъ, хотя и значительно труднѣе камфена (20 часовъ нагрѣванія при 100°), переводится уксусной кислотой, въ присутствіи разбавленной сѣрной, въ эфиръ съ т. к. 229°—230° при 755 мм. или 103°—104° при 12,3 мм. ($d^{0°}_{0°}$ = 1,001; $d^{20°}_{0°}$ = 0,984); оптически недѣятеленъ. Омыленіемъ эфира полученъ β-борнеолъ — $C_{10}H_{17}.OH$—съ т. пл. 203°—204°, «кристаллы котораго», по любезному сообщенію А. Л. Лагоріо, «весьма сходны съ таковыми борнеола, отличаясь отъ послѣднихъ только немного болѣе сильнымъ двупреломленіемъ, которое, однако, не такъ высоко, какъ у изоборнеола». Съ нейтральнымъ перманганатомъ β-борнеолъ даетъ при 50° камфорную к. съ т. пл. 203°,5, переходящую въ ангидридъ съ т. пл. 221°, и β-камфору съ т. к. 207°—208° и т. пл. 160°—161°. Оксимъ новой камфоры кристаллизуется въ прекрасныхъ прозрачныхъ ромбическихъ табличкахъ съ т. пл. 119°—119°,5 и даетъ съ C_2H_3OCl кристаллическій продуктъ [повидимому, $C_{10}H_{16}N(C_2H_3O_2)$] съ т. пл. 109°—110°. Семикарбазонъ β-камфоры кристаллизуется въ звѣздочкахъ изъ сросшихся иголъ и плавится 201°—202°. Изъ приведенныхъ данныхъ вытекаютъ для β-борнеола и для β-камфоры слѣдующія формулы строенія:

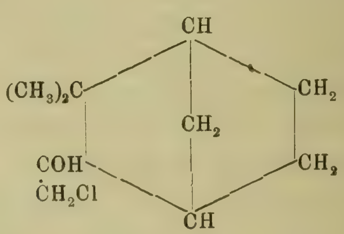
```
            CH                                  CH
      /     |     \                       /     |     \
  CH2       |      CH.OH              CH2       |      CO
  |     CH3.C.CH3  |        →         |     CH3.C.CH3  |        →
  CH2       |      CH2                CH2       |      CH2
      \     |     /                       \     |     /
            C                                   C
            CH3                                 CH3

                          CH
                    /     |     \
                CH2       |      COOH
      →         |     CH3.C.CH3
                CH2       |      COOH
                    \     |     /
                          C
                          CH3
```

Повторнымъ насыщеніемъ спиртоваго раствора борнилена HCl, онъ переводится нацѣло въ хлоргидратъ — $C_{10}H_{17}Cl$ — съ т. пл.

138°—139°. Въ этомъ хлоргидратѣ не находится хлористаго борнила (хлоргидрата пинена), такъ какъ весь хлоръ его осаждается $AgNO_3$ въ спиртовомъ растворѣ (найдено Cl: $AgNO_3$ + спиртъ — 20,11%; по Каріусу—20,28 и 20,20%; теорія 20,56%). Десятичасовымъ нагрѣваніемъ со спиртовой щелочью въ автоклавѣ при 140°—150° хлоргидратъ лишается всего хлора и даетъ, рядомъ съ высококипящими кислородными соединеніями, смѣсь терпеновъ, перегоняющуюся 156°—161°. Перманганатъ окисляетъ находящійся въ смѣси камфенъ (камфенилонъ изъ него т. к. 188°—192°; т. пл. оксима 102°—104°) и оставляетъ нетронутымъ β-борниленъ или изоцикленъ ($C_{10}H_{16}$). Послѣдній еще летучѣе борнилена, возгоняется въ прекрасныхъ блестящихъ кристаллахъ, кипитъ 150° — 151° (743 мм.), плав. 117°, совершенно не окисляется перманганатомъ при комнатной температурѣ и, слѣдовательно, вѣроятно не содержитъ этиленной связи, а такъ же какъ и цикленъ построенъ изъ трехъ колецъ. Принимая для хлоргидрата, или для одной изъ составныхъ частей его, если онъ окажется при дальнѣйшемъ изученіи смѣсью, строеніе, соотвѣтствующее β-борнеолу, авторы ставятъ образованіе β-борнилена въ параллель съ переходомъ камфениловой к. въ дегидрокамфениловую к. [1]) и считаютъ за причину образованія этихъ трициклическихъ соединеній стереохимическія условія, препятствующія образованію этиленной связи при углеродѣ, входящемъ въ составъ двухъ пентаметиленныхъ колецъ. Углероды отмѣчены въ формулахъ звѣздочкой.

---

[1]) По изслѣдованію К. С. Славинскаго и докладчика нагрѣваніемъ хлоргидрина камфена



съ уксуснымъ ангидридомъ при 150°, а также и при приготовленіи хлоргидрина изъ камфена и HClO, получается смѣсь двухъ $C_{10}H_{15}Cl$, изъ которыхъ одинъ даетъ съ $C_2H_3O_2Ag$ эфиръ, омыляющійся въ спиртъ. Ни эфиръ, ни спиртъ не могли быть отдѣлены отъ другого хлорюра, но удалось изолировать уретанъ съ т. пл. 92°. Повидимому, спиртъ и соотвѣтствующій ему хлорюръ отвѣчаютъ дегидрокамфениловой к., тогда какъ другой хлорюръ содержитъ хлоръ при двойной связи.

```
                 CH                                         *
                /  |  \                                    CH
    (CH3)2C        |     CH2                            /   |   \
       |          CH2     |                       CH2       |      CH.Cl
       |           |      |                        |   CH3.C.CH3    |
     C.OH          |     CH2                      CH2       |      CH2
     COOH  \       |    /                             \     |     /
                  CH                                        C
                  *                                        CH3
```

камфениловая к. хлоргидратъ борнилена.

Такое объясненіе встрѣчаетъ опору въ сообщеніи Бредта [1]), что изъ ангидрида хлорокамфорной к. не удается выдѣлить HCl, тогда какъ эфиръ той же кислоты отдаетъ HCl хинолину, превращаясь въ эфиръ дегидрокамфорной к., неспособной образовать ангидридъ. Какіе другіе углеродные атомы, кромѣ гидроксилированнаго въ камфениловой к. и охлореннаго въ хлоргидратѣ, принимаютъ участіе въ образованіи новаго кольца — это вопросъ пока открытый, но авторы считаютъ вѣроятнымъ, что то, быть можетъ, будутъ атомы, входящіе въ составъ боковыхъ цѣпей, т. е. метильныхъ группъ. Изслѣдованіе борнилена и его производныхъ продолжается.

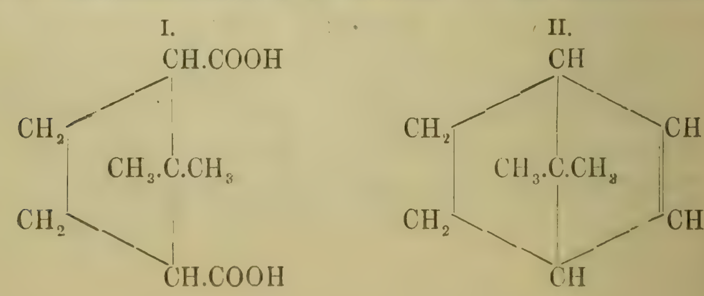
б) Отъ ихъ же имени—«о превращеніи изоборнеола въ борнеолъ и о терпенѣ изъ изоборнеола». Авторы нашли, что при приготовленіи ксантогената изъ совершенно чистаго изоборнеола съ т. пл. 212°—213° происходитъ, въ зависимости отъ условій, болѣе или менѣе полное превращеніе изоборнеола въ метилксантогенатъ борнеола съ т. пл. 55°—56°,5, омыляющійся въ борнеолъ съ т. пл. 202°,5—204°. (По любезному сообщенію А. Л. Лагоріо: «кристаллы по угламъ сходны съ борнеоломъ. Оптически отрицательны; очень слабое двупреломленіе, одноосновны, гексагональной системы=борнеолъ»). Приготовленный изъ борнеола уксусный эфиръ плав. 27°. Изомеризація происходитъ при приготовленіи алкоголята, совершающемся крайне медленно (послѣ двухнедѣльнаго нагрѣванія 100 гр. изоборнеола, въ растворѣ ксилола, съ 14 гр. Na до слабаго кипѣнія осталось 0,6 гр. Na, не вошедшаго въ реакцію), такъ какъ разложеніемъ алкоголята водой получались кристаллы, одна проба которыхъ плав. 204°—206°, другая—204°—205°. [Заключеніе А. Л. Лагоріо: «кристаллы не чисты, съ неправильными участками противоположныхъ оптическихъ знаковъ (±); должно быть, смѣсь борнеола съ изоборнеоломъ»]. Раскры-

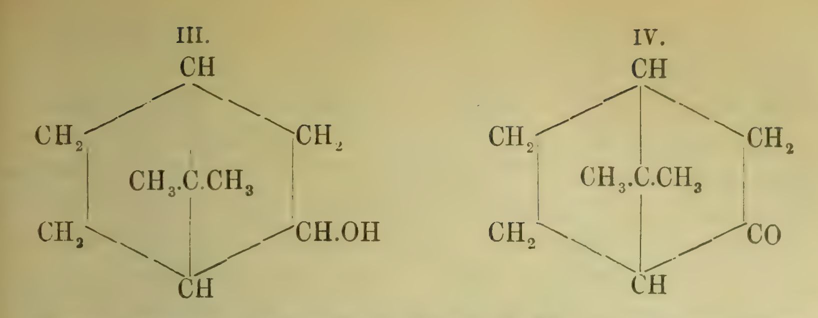
---

[1]) B. B. 35, 1286.

тая способность изоборнеола изомеризоваться въ борнеолъ проливаетъ свѣтъ на многіе вопросы, до того темные, превращенія въ ряду камфорныхъ соединеній, какъ напр. на окисленіе изоборнеола въ камфору перманганатомъ, образованіе камфана, вмѣсто изокамфана, при возстановленіи спиртомъ и Na хлористаго изоборнила (Земмлеръ) и т. д. Ею же объясняется совмѣстное образованіе двухъ терпеновъ при перегонкѣ жидкаго ксантогената изъ изоборнеола. Смѣсь этихъ терпеновъ разбивается на фракціи отъ 149° до 159°; изъ нихъ низшая 149°—150°, т. плав. 98°,5, тогда какъ высшая 158°—159° (С—87,76: Н—11,70; вычислен. для $C_{10}H_{16}$: С—88,23; Н—11,76) т. пл. 62°. Первая дала съ $KMnO_4$ камфорную к. съ т. пл. 199°—200° (ангидридъ т. пл. 224°—225°), вторая камфенилонъ. Очевидно одинъ изъ терпеновъ — борниленъ — образовался изъ изомеризовавшейся части ксантогената, другой — камфенъ — изъ сохранившаго свою индивидуальность ксантогената изоборнеола. Наконецъ способность изоборнеола изомеризоваться даетъ возможность превратить камфенъ въ борниленъ, тогда какъ обратный переходъ возможенъ чрезъ посредство хлоргидрата борнилена.

в) Отъ имени А. А. Лемишевскаго и своего — «о камфенилонѣ». Возстановленіемъ камфенилона спиртомъ и Na полученъ камфенилолъ $C_9H_{15}.OH$ съ т. к. 88°—89° при 12,5 мм. и съ т. пл. 76° — 77°. Камфенилолъ переведенъ въ ксантогенатъ $(C_9H_{15}O)CS(CH_3S)$, кипящій при 10 мм. безъ замѣтнаго разложенія при 152°—155°. При повторныхъ перегонкахъ подъ атмосфернымъ давленіемъ ксантогенатъ далъ апоборниленъ —C_9H_{14}— съ т. к. 136°—137° (755 мм.) и съ т. пл. 35°,5—36°. Углеводородъ окислился перманганатомъ въ цисъ-апокамфорную к. съ т. пл. 208°—209°, давшую съ C_2H_3OCl ангидридъ съ т. пл. 174°—176°. Строеніе кислоты, какъ извѣстно, вполнѣ установлено и выражается формулой I, изъ которой для апоборнилена (ближайшаго низшаго гомолога борнилена) вытекаетъ формула II, приводящая къ формулѣ III для камфенилола и къ формулѣ IV для камфенилона.





Но на строеніе, выражаемое формулой IV, претендуетъ также фенхокамфоронъ Валлаха съ т. пл. 110° и т. к. 202°, окисляющійся въ ту же цисъ-апокамфорную к., какъ и апоборниленъ. Отсюда непосредственный выводъ былъ бы, что оба кетона стереоизомерны между собой и соотвѣтствуютъ одинъ цисъ, другой цисъ-трансъ-апокамфорной к. Но на немъ остановиться нельзя, потому что двѣ конфигураціи для кислотъ, какъ соединеній моноциклическихъ, вытекаютъ изъ обычныхъ стереохимическихъ представленій вполнѣ просто, тогда какъ построеніе двухъ конфигурацій для структурной формулы IV представить себѣ очень трудно. Авторы считаютъ вѣроятнымъ, что такой формулѣ отвѣчаетъ только одна конфигурація соотвѣтственно тому, какъ единственно правдоподобной представляется только одна конфигурація для камфоры, но двѣ для кислотъ изъ нея (камфорная и изокамфорная к.). Поэтому, а также и по причинѣ значительной разницы въ т. к., надлежитъ считать кетоны за структурные изомеры. Вопросъ же, какому изъ кетоновъ слѣдуетъ приписать спорную формулу, рѣшается при помощи слѣдующихъ данныхъ. Еще въ 1898 г. Г. О. Ерчиковскій изслѣдовалъ въ университетской лабораторіи докладчика (Апрѣльскій протоколъ засѣданія Отд. Ф. Х. Варшавскаго Общества Естествоиспытателей) отношеніе камфенилона къ натрію и муравьиноамиловому эфиру. Придавая камфенилону формулу IV, слѣдовало ожидать, что изъ него удастся получить оксиметиленное соединеніе, такъ какъ при CO находится CH_2. Въ дѣйствительности же такого соединенія получились только слѣды, и реакція направилась въ сторону возстановленія кетона въ пинаконъ $C_{18}H_{30}O_2$. Поэтому обсуждаемая формула для камфенилона мало вѣроятна, и остается предположить, что переходъ камфенилола въ ксантогенатъ сопровождается подобной же изомеризаціей, какъ и у изоборнеола, что неудивительно, если строеніе камфенилола, какъ то и принимается докладчикомъ, соотвѣтвуетъ строенію изоборнеола, тогда какъ строеніе фенхокамфорола аналогично строенію борнеола:

CH
$(CH_3)_2C$ CH_2
CH_2
C.OH CH_2
$\dot{C}H_3$
CH
изоборнеолъ

→

CH
CH_2 CH_2
$CH_3.C.CH_3$
CH_2 CH.OH
C
$\dot{C}H_3$
борнеолъ

CH
$(CH_3)_2C$ CH_2
CH_2
C.OH CH_2
$\dot{H}$
CH
камфенилолъ

→

CH
CH_2 CH_2
$CH_3.C.CH_3$
CH_2 CH.OH
CH
фенхокамфоролъ.

Въ настоящее время авторы заняты опытной провѣркой высказанныхъ предположеній, а пока имѣютъ возможность сообщить въ подтвержденіе ихъ, что уже послѣ сравнительно кратковременнаго нагрѣванія камфенилола съ Na въ ксилольномъ растворѣ т. пл. его повысилась на 12°, т. е. что часть его изомеризовалась и притомъ, вѣроятно, въ фенхокамфоролъ, плавящійся 128°—130°.

3) Е. Е. Вагнеръ отъ имени Ю. Герцмана и своего—«объ окисленіи гемъ-діэтилметилэтилена перманганатомъ». Пять лѣтъ тому назадъ М. М. Зайцевъ (младшій) опубликовалъ, какъ выводъ изъ своего изслѣдованія, что гептиленъ, получаемый нагрѣваніемъ триэтилкарбинола со щавелевой кислотой не способенъ окисляться перманганатомъ въ гликолъ, но гидратируется имъ въ триэтилкарбинолъ, который даетъ затѣмъ смѣсь кислотъ уксусной и пропіоновой—единственныхъ найденныхъ Зайцевымъ продуктовъ окисленія. Заключеніе объ образованіи спирта основано на томъ, что при опытѣ съ 20 гр. углеводорода получился летучій съ водянымъ паромъ продуктъ, переходившій въ слѣдующихъ предѣлахъ: 94°—100° (11,5 гр.). 110°—140° (1 гр.), 140°—150° (2 гр.), при чемъ послѣдняя фракція имѣла запахъ триэтилкарбинола. Въ виду важнаго значенія вопроса, происходитъ ли въ условіяхъ, обычно употребляемыхъ докладчикомъ при окисленіи непредѣльныхъ соединеній перманганатомъ, на самомъ дѣлѣ гидратація этиленныхъ связей, находящихся

между неокисленными углеродными атомами, какъ то принимается, кромѣ Зайцева, безъ достаточныхъ основаній и другими изслѣдователями (Тиманомъ, Земмлеромъ, Гарріесомъ и т. д.), докладчикъ счелъ нужнымъ повторить обсуждаемую работу. Взято было 11,7 гр. гептилена (т. к. 96,5°—97° при 751,6), приготовленнаго тѣмъ же путемъ, какимъ готовилъ Зайцевъ, и окислено 1300 гр. однопроцентнаго перманганата. Получено: 1) 6,3 гр. гликола, перешедшаго отъ первой до послѣдней капли 200°—203° (С—63,39; Н—12,30; вычислено 63,63 и 12,12%); 2) уксусный алдегидъ (Ag соль—64,39%) и 3) около 1 гр. сходнаго по запаху съ триэтилкарбиноломъ кетоспирта $C_7H_{14}O_2$, кипѣвшаго нацѣло 165°—167° (744,7 мм.) и переведеннаго въ оксимъ (N—10,06%, вмѣсто 9,65%). Кислоты оставлены неизслѣдованными. Такимъ образомъ оказывается, что диэтилметилэтиленъ окисляется вполнѣ нормально и въ частности аналогично гексилену изъ диэтилметилкарбинола, изъ котораго Н. Н. Маріуцей былъ также полученъ гликолъ и кетоспиртъ. Слѣдовательно, нѣтъ основанія приписывать перманганату способность гидратировать въ однопроцентномъ водномъ растворѣ на холоду этиленныя связи между неокисленными углями.

4) В. Н. Ипатьевъ отъ своего имени и отъ имени обучающагося въ артил. академіи пор. Деханова сообщаетъ—«дальнѣйшіе опыты о присоединеніи галоидоводородныхъ кислотъ въ уксусно-кисломъ растворѣ». Опыты показываютъ, что присоединеніе іодистоводородной и хлористоводородной кислотъ идетъ согласно правилу В. В. Марковникова. Испытано присоединеніе этихъ кислотъ къ пропилену, изобутилену, изопропилэтилену и къ триметилэтилену.

5) В. Н. Ипатьевъ сообщаетъ—«о дальнѣйшихъ опытахъ съ катализаторами». Глиноземъ является катализаторомъ этиленнаго разложенія алкоголей, и, пропуская пары спирта черезъ накаленную трубку съ глиноземомъ, можно съ удобствомъ получать этиленовые углеводороды. Получающійся контактнымъ разложеніемъ изобутиловаго спирта изобутиленъ однороденъ и не содержитъ изомеровъ. Амиленъ, образующійся при контактномъ разложеніи амиловаго спирта, кромѣ нормальныхъ углеводородовъ содержитъ анормальный продуктъ триметилэтиленъ, который является продуктомъ каталитическаго изомернаго превращенія изопропилэтилена подъ вліяніемъ глинозема.

Изобутиловый спиртъ при разложеніи хлористымъ цинкомъ даетъ неоднородный бутиленъ независимо отъ температуры реакціи.

Точно также при пропусканіи изобутиловаго спирта черезъ каолинъ образующійся бутиленъ содержитъ, кромѣ главнаго продукта реакціи—изобутилена, также и анормальные α-и β-бутилены. Причина образованія различныхъ бутиленовъ, какъ полученныхъ контактнымъ способомъ, такъ и при дѣйствіи сѣрной кислоты и хлористаго цинка на изобутиловый спиртъ заключается въ томъ, что вода можетъ выдѣляться въ различныхъ направленіяхъ. Точно также можно объяснить образованіе неоднороднаго бутилена при пропусканіи первичнаго хлористаго бутила черезъ раскаленную трубку, вслѣдствіе отнятія хлористаго водорода въ различныхъ направленіяхъ.

По поводу сообщенія В. Н. Ипатьева Д. П. Коноваловъ указалъ на то, что въ описываемыхъ каталитическихъ реакціяхъ необходимо принять во вниманіе капиллярное строеніе катализатора. Катализаторъ понижаетъ температуру начала реакціи. Отъ капиллярнаго поглощенія выдѣляется тепло и это соотвѣтствуетъ повышенію температуры. Кремнеземъ при накаливаніи постепенно утрачиваетъ, какъ показали опыты Фанъ-Бемельна, поглотительную способность. Желательно прослѣдить въ этомъ направленіи и изучаемыя докладчикомъ контактныя дѣйствія.

По поводу того же сообщенія Н. С. Курнаковъ замѣтилъ, что вліяніе катализатора можетъ быть объяснено тѣмъ, что катализаторъ, способный поглощать одинъ изъ продуктовъ реакціи, тѣмъ самымъ направляетъ реакцію въ опредѣленную сторону. Глиноземъ способенъ поглощать воду, и разлагаетъ спирты на этиленовый углеводородъ и воду. Металлы, поглощающіе водородъ, разлагаютъ спиртъ на водородъ и алдегидъ или кетонъ.

А. Л. Потылицынъ по поводу предыдущаго сообщенія замѣчаетъ, что катализаторами служатъ обыкновенно тѣла аморфныя, какъ напр. глиноземъ, кремнеземъ, стекло и т. под. или свѣжеприготовленные порошковатые металлы, т. е. тѣла, находящіяся въ состояніи не вполнѣ устойчивомъ. При нагрѣваніи они мало по малу измѣняются, переходя въ болѣе устойчивое физическое состояніе (напр. уплотняясь и приближаясь къ кристаллическому) или въ полимеры, причемъ должно выдѣляться тепло, которое и производитъ работу химическихъ превращеній въ соприкасающихся съ ними тѣлахъ. Подтвержденіемъ этого взгляда можетъ служить то, что тѣ-же тѣла (напр. кремнеземъ) въ кристаллическомъ состояніи или послѣ продолжительнаго нагрѣванія утрачиваютъ способность каталитическаго дѣйствія.

6) В. Н. Ипатьевъ отъ своего имени и отъ имени обучающагося въ артиллерійской акедеміи Ш. К. Гуна сообщаетъ — «о каталитическихъ изомерныхъ превращеніяхъ замкнутыхъ углеводородовъ». Были сдѣланы опыты съ триметиленомъ и съ гемъ-диметилтриметиленомъ подъ вліяніемъ катализатора глинозема. Гемъ-диметилтриметиленъ при 300° уже превращается въ триметилэтиленъ.

7) В. Н. Ипатьевъ отъ своего имени и отъ имени обучающагося въ артиллерійской академіи П. Ф. Леонтовича сообщаетъ—«о каталитическомъ метамерномъ превращеніи α-окисей». Подъ вліяніемъ катализатора глинозема α-окиси при температурѣ 250° уже превращаются въ алдегиды и кетоны. Безъ катализатора это превращеніе наблюдается около 500°. Были сдѣланы опыты съ окисью этилена, окисью пропилена, окисью изобутилена и окисью амилена.

8) В. Н. Ипатьевъ дѣлаетъ предварительное сообщеніе—«о пирогенетическомъ контактномъ разложеніи органическихъ кислотъ и гликоловъ». При пропусканіи уксусной кислоты черезъ нагрѣтую до 540° трубку съ металлическимъ цинкомъ, образовался въ большихъ количествахъ, до 70%, ацетонъ, а газы содержали 80% угольнаго ангидрида. Съ катализаторомъ глиноземомъ уксусная кислота даетъ меньшее количество ацетона и образующіеся газы имѣютъ другой составъ. Этиленгликолъ при пропусканіи черезъ трубку съ глиноземомъ при 410°—420° даетъ, повидимому, алдолъ, который въ условіяхъ опыта распадается съ образованіемъ кротоноваго алдегида. Изслѣдованія продолжаются.

9) А. Е. Фаворскій сообщаетъ—«новыя данныя къ разъясненію реакцій хлористаго цинка и сѣрной кислоты на изобутиловый спиртъ». Извѣстно, что хлористый цинкъ и сѣрная кислота, дѣйствуя на изобутиловый спиртъ, даютъ не только изобутиленъ, но рядомъ съ нимъ псевдо и нормальный бутилены. Первый образуется какъ продуктъ нормальнаго отнятія воды отъ изобутиловаго спирта, образованіе же двухъ другихъ является мало понятнымъ, такъ какъ оба они представляютъ продуктъ изомернаго превращенія. Представленія о механизмѣ этого превращенія двоякаго рода: или принимаютъ, согласно съ М. Д. Львовымъ, при отнятіи воды изъ изобутиловаго спирта образованіе метилтриметилена, гидратаціей котораго и послѣдующимъ распаденіемъ образующагося вторичнаго бутиловаго спирта объясняютъ образованіе псевдобутилена и нормальнаго бутилена:

$$\begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH_2OH \end{array} = H_2O + CH_3{-}\begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup\ | \\ CH\ \ | \\ \diagdown\ | \\ CH_2 \end{array} = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{array} =$$

$$= H_2O + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad \text{или} \quad \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

или же допускаютъ [Фришъ [1]), Нефъ [2])] при дѣйствіи водуотнимающихъ веществъ на изобутиловый спиртъ образованіе изобутилидена, который, какъ неспособный къ самостоятельному существованію, въ моментъ образованія изомеризуется:

$$\begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH_2OH \end{array} = H_2O + \begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH \\ \diagup\ \diagdown \end{array} ; \quad \begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH \\ \diagup\ \diagdown \end{array} = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad \text{(Фришъ)}$$

$$\begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH \\ \diagup\ \diagdown \end{array} = CH_3{-}\begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup\ | \\ CH\ \ | \\ \diagdown\ | \\ CH_2 \end{array} = \begin{array}{l} \text{или } CH_3{-}\underset{|}{C}H{-}CH_2{-}\underset{|}{C}H_2 \quad (I) \\ \\ \text{или } CH_3{-}CH_2{-}\underset{|}{C}H{-}\underset{|}{C}H_2 \quad (II) \end{array} \quad \text{(Нефъ)}$$

$$\text{(I)} \quad CH_3{-}\underset{|}{C}H{-}CH_2{-}\underset{|}{C}H_2 = CH_3{-}\underset{|}{C}H{-}\underset{|}{C}H{-}CH_3$$

$$CH_3{-}\underset{|}{C}H{-}\underset{|}{C}H{-}CH_3 = CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

$$\text{(II)} \quad CH_3{-}CH_2{-}\underset{|}{C}H{-}\underset{|}{C}H_2 = CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 \text{ и}$$

$$CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

Оба представленія являются вполнѣ гипотетическими. Метилтриметиленъ при реакціи почти не наблюдался, фактическихъ данныхъ, чтобы допустить при ней образованіе изобутилидена, тоже никакихъ

---

[1]) Lieb. Ann. 279, 322.

[2]) Lieb. Ann. 318, 28.

не имѣется. Если и есть какія-либо основанія разсчитывать на то, чтобы констатировать при реакціи метилтриметиленъ, то изобутилидена получить уже и не пробуютъ, такъ какъ заранѣе предполагается, что онъ въ моментъ образованія долженъ изомеризоваться.

Но, внѣ всякаго сомнѣнія, изобутилиденъ, кромѣ способности изомеризоваться, долженъ обладать и способностью къ уплотненію и потому, если при дѣйствіи водуотнимающихъ веществъ на изобутиловый спиртъ онъ дѣйствительно, хотя и на моментъ, образуется, то рядомъ съ продуктомъ его изомеризаціи долженъ образоваться и продуктъ его уплотненія — діизобутилиденъ по уравненію

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH-CH\!< \; + \; >CH-CH\!< \!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} =$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH-CH=CH-CH\!< \!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

И если бы оказалось, что углеводородъ приводимаго строенія дѣйствительно находится въ продуктахъ реакціи, изобутилиденная гипотеза получила бы фактическую опору. Тогда образованіе псевдобутилена, какъ продукта изомеризаціи изобутилидена, ясно само собой, что же касается нормальнаго бутилена, то авторъ думаетъ, что образованіе его можно объяснить, какъ результатъ вторичнаго дѣйствія реактива на псевдобутиленъ, не прибѣгая, какъ это дѣлаетъ Нефъ, къ промежуточному превращенію изобутилидена въ метилтриметиленъ. Экспериментальное изслѣдованіе, произведенное въ этомъ направленіи, по предложенію автора и подъ ближайшимъ руководствомъ К. И. Д е б у, слушательницей Высшихъ Женскихъ Курсовъ М. М. Д о н б р о в о й, съ полной достовѣрностью установило, что въ жидкихъ продуктахъ реакціи хлористаго цинка на изобутиловый спиртъ діизобутилиденъ дѣйствительно находится. Онъ былъ выдѣленъ въ видѣ бромюра изъ фракціи продуктовъ, кипящихъ 90°—105°. Дѣйствіемъ воднаго раствора поташа часть бромюра была переведена въ гликолъ, который оказался кристаллическимъ съ т. пл. 71°. Изъ другой части того же бромюра дѣйствіемъ цинковой пыли на его спиртовой растворъ былъ выдѣленъ углеводородъ съ т. к. 110°—113° и удѣльнымъ вѣсомъ $d_0^0 = 0{,}7425$. Для опредѣленія строенія углеводорода онъ былъ окисленъ хамелеономъ и въ продуктахъ окисленія найдены: ацетонъ и кислоты: изомасляная, α-оксиизомасляная, гликолевая и щавелевая. Результаты окисленія пока-

зываютъ, что полученный углеводородъ можетъ быть только діизобутилиденомъ.

Фактъ нахожденія діизобутилидена въ продуктахъ реакціи хлористаго цинка на изобутиловый спиртъ, доказывая возможность возникновенія, хотя бы на моментъ, изобутилидена, даетъ вмѣстѣ съ тѣмъ поводъ высказать общее положеніе, что, при дѣйствіи водуотнимающихъ веществъ на первичные и вторичные спирты, элементы воды могутъ отниматься не только отъ различныхъ (сосѣднихъ или несосѣднихъ), но и отъ одного и того же углероднаго атома. Если высказанное положеніе справедливо, то изъ вторичнаго бутиловаго спирта при дѣйствіи хлористаго цинка можно ожидать образованія не только псевдобутилена и нормальнаго бутилена, нормальныхъ продуктовъ реакціи, но и продукта изомернаго превращенія, которымъ здѣсь будетъ изобутиленъ. Образованіе его будетъ имѣть мѣсто, если вода отъ спирта будетъ отниматься отъ одного и того же углероднаго атома; тогда на моментъ будетъ возникать псевдобутилиденъ и изобутиленъ явится продуктомъ его изомеризаціи:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} = H_2O + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C< \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

Предположеніе это оправдывается работой студента Бызова. 140 граммовъ вторичнаго бутиловаго спирта были обработаны при нагрѣваніи хлористымъ цинкомъ. Образовавшіеся бутилены были обращены въ бромюры присоединеніемъ бромистаго водорода. При обработкѣ бромюровъ водой оказалось, что часть ихъ переходитъ въ растворъ, изъ котораго въ концѣ концовъ было получено 2 грм. кристаллическаго триметилкарбинола, который очевидно и могъ только образоваться на счетъ примѣси изобутилена въ продуктахъ реакціи хлористаго цинка на вторичный бутиловый спиртъ.

10) А. Е. Фаворскій сообщаетъ — «о подвижныхъ равновѣсіяхъ между изомерными спиртовыми галоидгидринами». При изслѣдованіи изомерныхъ превращеній, имѣющихъ мѣсто при дѣйствіи спиртовой щелочи на однозамѣщенные ацетилены, авторомъ, совмѣстно съ К. И. Дебу, было установлено, что совершающіяся въ этихъ условіяхъ превращенія однозамѣщенныхъ ацетиленовъ въ двузамѣщенные ацетилены или въ несимметрично двузамѣщенные

аллены представляютъ процессъ обратимый [1]). Наличность обратимости при реакціи, механизмъ которой состоитъ въ присоединеніи къ углеводородамъ элементовъ спирта или алкоголята и послѣдующемъ выдѣленіи ихъ, послужила поводомъ къ предположенію, что и другія изомерныя превращенія, механизмъ которыхъ можетъ быть представляемъ такимъ же образомъ, могутъ быть точно также обратимы. Опыты, произведенные въ этомъ направленіи авторомъ въ сотрудничествѣ съ Н. Н. Соковнинымъ и студентами Толстопятовымъ и Фрицманомъ съ бромгидринами спиртовъ, такое предположеніе вполнѣ оправдали. Вопреки указанію Эльтекова, что «повидимому» нагрѣваніемъ до 220°—230° бромистый изобутилъ можетъ быть нацѣло превращенъ въ бромистый третичный бутилъ — превращеніе это обратимо, такъ какъ при той же температурѣ, какъ показываетъ опытъ, третичный бромистый бутилъ обратно переходитъ въ бромистый изобутилъ

$$
\begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH_2Br \end{array}
\quad \rightleftarrows \quad
\begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CBr \\ | \\ CH_3 \end{array}
$$

Бромистый изобутиленъ нагрѣваніемъ до 200° — 215° превращается въ бромистый α-метилтриметиленъ; послѣдній въ тѣхъ же условіяхъ переходитъ обратно въ бромистый изобутиленъ

$$
\begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CBr \\ | \\ CH_2Br \end{array}
\quad \leftrightarrows \quad
\begin{array}{c} CH_2Br \\ | \\ CH_3-CH \\ | \\ CH_2Br \end{array}
$$

Изслѣдованія другихъ галоидгидриновъ въ томъ же направленіи продолжаются въ лабораторіи автора.

По поводу сообщенія А. Е. Фаворскаго, Д. П. Коноваловъ замѣчаетъ, что весьма интересные факты обратимыхъ изомерныхъ превращеній, описанныхъ докладчикомъ, находятся въ связи съ тепловыми явленіями. Первичный галоидгидринъ образуется съ значительно большимъ тепловымъ эфектомъ изъ непредѣльнаго углеводорода, чѣмъ третичный; поэтому послѣдній въ замѣтныхъ и при томъ возрастающихъ количествахъ долженъ являться при высокихъ температурахъ.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. **29**, 78 (*1897*).

11) И. А. Каблуковъ отъ имени своего, А. С. Соломонова и А. А. Галина сообщилъ — «результаты изслѣдованія упругости и состава пара растворовъ въ водномъ этиловомъ спиртѣ». Для опредѣленія упругости пара былъ избранъ динамическій методъ, т. е. наблюдалось давленіе, при которомъ кипитъ жидкость при данной температурѣ (47°,5 Ц.). Для опредѣленія состава пара 1 литръ раствора наливался въ колбу съ короткой шейкой. Колба соединялась съ холодильникомъ, нижній конецъ котораго входилъ плотно въ пробку банки, въ которой находился пріемникъ. Въ пробку банки была вставлена стеклянная трубочка, на которую былъ надѣтъ каучукъ отъ воздушнаго насоса. Вся колба погружалась въ водяную баню. Перегонка производилась при температурѣ 47°—56°. Отгонялось не болѣе 10—12 куб. с. Составъ перегона опредѣлялся по удѣльному вѣсу.

Опредѣленіе упругости пара растворовъ было произведено съ растворами $NaCl$, KCl, KBr, KJ, K_2SO_4, $CuSO_4$ и др., винной кислоты $C_4H_6O_6$, декстрозы $C_6H_{12}O_6$, $HgCl_2$ въ спиртѣ различной крѣпости, начиная отъ 10% до 82,5%.

Растворы соли 0,05, 0,1, 0,2, 0,5—нормальнаго, а гдѣ позволяла крѣпость спирта, то 1, 2, 3 и 4 нормальные.

Составъ пара растворовъ изслѣдованъ для растворовъ KCl, $NaCl$, KBr, KJ, $C_4H_6O_6$ и $HgCl_2$ въ 10%, 20%, 30% и 40% (по вѣсу) спиртѣ.

Общіе выводы, къ которымъ можно прійти, слѣдующіе:

1. При раствореніи въ водномъ спиртѣ такихъ тѣлъ, которыя лучше растворимы въ водѣ, чѣмъ спиртѣ ($NaCl$, KCl, KBr, KJ, декстроза $C_6H_{12}O_6$) упругость пара раствора повышается, при раствореніи винной кислоты (легко растворимой какъ въ водѣ, такъ и спиртѣ) упругость пара почти не измѣняется, при раствореніи же $HgCl_2$ (болѣе растворимой въ спиртѣ, чѣмъ въ водѣ) упругость пара понижается.

2. Повышеніе упругости пара растворовъ одной и той же соли (приблизительно) пропорціонально концентраціи соли въ растворѣ.

3. Молекулярное повышеніе упругости пара растворовъ (т. е. увеличеніе упругости пара растворовъ, происходящее отъ растворенія одной граммомолекулы соли въ 1 литрѣ воднаго спирта) для $NaCl$ и KCl одинаково и въ среднемъ при 47°,5 Ц. близко къ 10 миллиметрамъ ртутнаго столба. Крѣпость спирта мало вліяетъ на измѣненіе этой величины. Молекулярное повышеніе упругости пара

для растворовъ KJ (болѣе растворимаго въ спиртѣ, чѣмъ NaCl и KCl) при 47,5° Ц. близко къ 7 миллиметрамъ.

4. Молекулярное повышеніе упругости пара, производимое декстрозой, столь же плохо растворяющейся въ спиртѣ, какъ KCl и NaCl,—при 47,5° близко къ 6 миллиметрамъ. Не электролиты, такимъ образомъ, измѣняютъ упругость пара слабѣе, чѣмъ электролиты.

5. При раствореніи въ водномъ спиртѣ такихъ тѣлъ, какъ NaCl, KCl, KBr, KJ, содержаніе спирта въ парѣ увеличивается, при раствореніи винной кислоты $C_4H_6O_6$ остается безъ измѣненія, при раствореніи $HgCl_2$ уменьшается.

6. Обогащеніе спиртомъ пара, происходящее при раствореніи въ водномъ спиртѣ вышеуказанныхъ тѣлъ, возрастаетъ пропорціонально концентраціи соли (для 0,5, 1,2-хъ нормальныхъ растворовъ).

7. Слѣдующая таблица показываетъ увеличеніе (въ процентахъ) числа частицъ спирта въ парѣ, происходящее отъ растворенія 1 граммомолекулы тѣла въ 1 литрѣ воднаго спирта.

Какъ видно изъ таблицы, это увеличеніе для растворовъ одной и той же соли мало измѣняется при переходѣ отъ спирта одной крѣпости къ другой.

	NaCl, KCl	KBr	KJ	$HgCl_2$
Въ 10% (по вѣсу) спиртѣ	5,10	4,1	3,1	— 2,4
» 20,46% » »	6,20	5,0	3,8	— 3,1
» 29,5% » »	6,00	4,9	3,3	— 3,9
» 41,4% » »	5,90	4,8	3,5	— 3,5

По поводу сообщенія И. А. Каблукова Д. П. Коноваловъ указываетъ, что наблюденія докладчика находятся въ близкой связи съ работой М. С. Вревскаго по тому же предмету и даютъ близкіе результаты.

12) Б. Н. Меншуткинъ дѣлаетъ сообщеніе—«объ эфиратахъ галоидныхъ соединеній магнія». Изъ соединеній солей магнія съ эфиромъ—для краткости они будутъ называться эфиратами — пока подробнѣе изучены двуэфираты, какъ наиболѣе характерные.

I. $MgBr_2 . 2Э$ (Э=эфиръ, $(C_2H_5)_2O$). Получается или при дѣйствіи магнія на эфирный растворъ бромистаго этилена [1]) или при взаимодѣйствіи магнія, брома и эфира [2]). Въ обоихъ случаяхъ всегда

---

[1]) Гриньяръ, C. R. 132, 835; Б. Меншуткинъ, Ж. Р. Х. О. 35, 177. Повидимому, Гр. считалъ двуэфиратъ бромистаго магнія за $MgBr_2$, «bromure de magnésium anhydre».

[2]) Н. Зелинскій, Ж. Р. Х. О. 35, 401.

получаются два жидкихъ слоя, изъ которыхъ нижній при охлажденіи выдѣляетъ прекрасно образованные кристаллы двуэфирата бромистаго магнія. Изслѣдованіе растворимости его въ эфирѣ показало, что содержаніе его въ растворѣ увеличивается по мѣрѣ повышенія температуры; при 22,8° кристаллы плавятся подъ эфиромъ, образуются два несмѣшивающихся раствора, одинъ съ содержаніемъ (при этой температурѣ) около 6,5% $MgBr_2 . 2Э$, другой—съ содержаніемъ 70,5%. Концентрація обоихъ растворовъ мѣняется незначительно съ повышеніемъ температуры, при чемъ первый, верхній слой становится богаче бромистымъ магніемъ, а второй, нижній слой наоборотъ, бѣднѣе: такъ, онъ содержитъ при 0° 73,8% двуэфирата, при 34°—69,0%, а при 51°—67,7% [1]). Ни при какой температурѣ растворы не смѣшиваются; ниже 22,8° они находятся въ состояніи неустойчиваго равновѣсія и достаточно бросить кристалликъ двуэфирата, чтобы вызвать кристаллизацію; если охлажденіе раствора было не особенно большое (5°—6°), то температура его при этомъ повышается до 22,8°. Температуры плавленія двуэфирата наблюдать нельзя: уже гораздо раньше наступаетъ разложеніе его.

II. $MgJ_2 . 2Э$. При взаимодѣйствіи магнія, іода и эфира [2]), точно такъ же, какъ и при бромистомъ магніи, получаются сперва два жидкихъ слоя, изъ которыхъ нижній легко выдѣляетъ кристаллы двуэфирата іодистаго магнія.

Растворимость этихъ кристалловъ растетъ гораздо быстрѣе растворимости двуэфирата бромистаго магнія; при темп. плавленія $MgJ_2 . 2Э$ подъ эфиромъ (23,6°) начинается образованіе двухъ жидкихъ слоевъ: верхній содержитъ (при этой темп.) около 22%, а нижній—54,5% $MgJ_2 . 2Э$. При повышеніи температуры концентрація верхняго слоя увеличивается, а нижняго остается неизмѣнной. Около 38,5° оба слоя смѣшиваются во всѣхъ отношеніяхъ: выше этой темп. мы имѣемъ одинъ однородный растворъ, такъ что 38,5° является критической температурой этихъ растворовъ. Концентрація при этомъ (опредѣлена по закону прямолинейности діаметра Кальетэ и Матіаса)—около 40% $MgJ_2 . 2Э$. Какъ верхній, такъ и нижній слои можно охладить ниже 23,6°, но лишь незначительно: при 15°, а обыкновенно уже при 20°—21°, начинается самопроизвольная кристаллизація двуэфирата. Это объясняется огромной

---

[1]) Этотъ растворъ въ первомъ сообщеніи (Ж. Р. Х. О. 35, 177) былъ ошибочно сочтенъ за соединеніе $MgBr_2 . 4Э$. Такой составъ растворъ этотъ имѣетъ около 35°.

[2]) Ж. Р. Х. О. 35, 400. Н. Зелинскій.

разницей въ растворимости твердаго и расплавленнаго подъ эфиромъ двуэфирата: при 17°, напр., насыщенный растворъ твердаго содержитъ 7,5%, а расплавленнаго 21,5% $MgJ_2 2Э$; у двуэфирата же бромистаго магнія самая большая разница не превышаетъ 3%. Затѣмъ прослѣжена кривая темп. плавленія $MgJ_2 . 2Э$ въ присутствіи разныхъ количествъ эфира, отъ 50°, темп. плавленія двуэфирата, до 23,6°, температуры образованія перваго раствора.

Подробности примѣнявшихся методовъ, числовыя данныя и т. д. будутъ приведены въ статьѣ. Изслѣдованіе продолжается.

13) Д. П. Коноваловъ сдѣлалъ сообщеніе—«о нейтрализаціи кислотъ амміакомъ». Задача изслѣдованія—выясненіе состоянія солей аммонія въ водномъ растворѣ при помощи индикаторныхъ реакцій. Изучено пока отношеніе къ фенолфталеину. Опыты производились слѣдующимъ образомъ. Растворъ амміака (около 0,2 нормальнаго) смѣшивался съ фенолфталеиномъ въ такомъ количествѣ, что одна его капля сообщала ясно-розовое окрашиваніе 100 куб. сант. воды, затѣмъ этотъ растворъ приливался къ 100 куб. сант. раствора изучаемой аммоніевой соли до появленія такого же окрашиванія. Изучены растворы: NH_4Cl, NH_4NO_3, $NH_4H_3C_2O_2$, $(NH_4)_2C_2O_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)_2C_4H_4O_6$ (виннокислый амміакъ), $(NH_4)_2C_8H_4O_2$ (фталевокислый амміакъ) и $(NH_4)_3C_6H_5O_7$ (лимоннокислый амміакъ).

Во всѣхъ изслѣдованныхъ случаяхъ вліяніе концентраціи оказалось подчиненнымъ одному и тому же закону: $v = k\sqrt{c}$, гдѣ v—количество прибавленнаго амміака къ единицѣ объема раствора, c—концентрація соли и k—постоянная. Какъ показали предшествующія изслѣдованія докладчика, соли аммонія вліяютъ незначительно на величину упругости амміака въ растворѣ. Соединенія амміака съ этими солями въ растворѣ не играютъ, слѣдовательно, существенной роли въ описываемой индикаторной реакціи; ее можно отнести на счетъ кислоты, освобождаемой при гидролизѣ аммоніевыхъ солей и вызывающей разложеніе соединенія амміака съ фенолфталеиномъ. При этомъ условіи активность соли должна возрастать съ разбавленіемъ, какъ это и имѣетъ мѣсто въ дѣйствительности, согласно вышеприведенной формулѣ. Независимо отъ числа аммонійныхъ группъ въ соли, измѣненія состоянія солей (гидролизъ) въ растворѣ съ измѣненіемъ концентраціи слѣдуютъ одному и тому же закону (если бы играли роль іоны аммонія, то должно было бы быть существенное различіе). Формула согласуется съ предположеніемъ во всѣхъ случаяхъ однообразной формы гидролиза съ образованіемъ изъ одной частицы соли двухъ частицъ: частицы амміака

и частицы одноосновной кислоты, или частицы ближайшей кислой соли. Константа k, характеризующая активность солей, весьма мало зависитъ отъ активности свободныхъ кислотъ. Принявъ за единицу концентрацію нормальнаго раствора (одна молекула въ литрѣ раствора) находимъ k: для NH_4Cl—0,050; NH_4NO_3—0,049; $(NH_4)_2SO_4$—0,049; $NH_4C_2H_3O_2$—0,046; для всѣхъ прочихъ солей, содержавшихъ двѣ группы аммонія и для лимонной соли съ тремя группами аммонія—0,069—0,070. Сѣрная кислота, какъ видно, примыкаетъ къ одноосновнымъ кислотамъ. Въ условіяхъ опыта различія въ степеняхъ гидролиза парализуются различіями активности образующихся кислотъ: при слабой кислотѣ гидролизъ сильнѣе, а дѣйствіе освобожденной кислоты слабѣе. Константа k быстро возрастаетъ съ температурой; для NH_4Cl найдено: при 0° $k = 0{,}036$, при 20° $k = 0{,}050$, при 35° $k = 0{,}082$. Наблюденія произведены подъ руководствомъ докладчика А. А. Калачевымъ. Изслѣдованіе продолжается.

14) Ж. И. Іоцичъ сообщаетъ — «къ реакціи дѣйствія цинка на галоидопроизводныя спиртовъ и ихъ уксусные эфиры». Отношеніе цинка къ спиртовымъ растворамъ галоидопроизводныхъ спиртовъ и ихъ уксуснымъ эфирамъ, когда галоидъ или галоиды находятся только при одномъ ближайшемъ углеродѣ, на основаніи уже опубликованныхъ данныхъ, съ достаточной полностью выяснено. Вопросъ, какъ отнесется этотъ же реагентъ къ галоидопроизводнымъ спиртовъ и ихъ уксуснымъ эфирамъ, когда галоиды не при одномъ углеродѣ, является до сихъ поръ открытымъ. Для пополненія этого пробѣла я остановился пока на первыхъ простѣйшихъ представителяхъ этого ряда, а именно на α-и β-хлор- и бромгидринахъ и ихъ уксусныхъ эфирахъ. Реакція производилась въ присутствіи спирта (90%) или въ присутствіи воды; цинкъ употреблялся въ видѣ цинковыхъ стружекъ. Получены слѣдующіе результаты:

1) α-хлоргидринъ ни въ присутствіи спирта, ни въ присутствіи воды, ни при комнатной температурѣ, ни при нагрѣваніи на водяной банѣ съ цинкомъ не реагируетъ.

2) α-бромгидринъ, а также его уксусный эфиръ въ спиртовомъ растворѣ, а также въ присутствіи воды (безъ спирта) съ цинкомъ даютъ: первый—аллиловый спиртъ и пропиленъ, второй—пропиленъ и уксусноаллиловый эфиръ.

3) β-хлор-, а также β-бромгидринъ при этой реакціи образуютъ аллиловый спиртъ. Уксусные эфиры ихъ даютъ: уксусный эфиръ аллиловаго спирта и очень немного пропилена.

15) Ж. И. Іоцичъ сообщаетъ—«синтезъ третичныхъ галоидопроизводныхъ спиртовъ». Изслѣдуя нѣкоторыя превращенія α-дихлорэтиленовыхъ углеводородовъ, мнѣ нужно было имѣть ихъ съ самыми разнообразными углеводородными радикалами какъ однозамѣщенные, такъ и двузамѣщенные $\left(CCl_2{=}CH{-}R \text{ и } CCl_2{=}C{<}{R \atop R}\right)$. Дѣйствіемъ цинка на уксусные эфиры вторичныхъ α-трихлороспиртовъ получаются однозамѣщенные α-дихлорэтиленовые углеводороды. Дѣйствіемъ того же реагента на уксусные эфиры α-трихлороспиртовъ образуются двузамѣщенные дихлорэтиленовые углеводороды. Для полученія вторичныхъ трихлороспиртовъ мною выработанъ общій способъ — дѣйствіе магнійорганическихъ соединеній на хлораль [1]). Третичные же трихлороспирты мало доступны и общаго способа для полученія ихъ пока не извѣстно. Поэтому я сдѣлалъ попытку синтезировать ихъ дѣйствіемъ магнійорганическихъ соединеній на трихлоруксусный эфиръ. Произведенный опытъ съ магнійіодметиломъ далъ положительный результатъ. Синтезированный трихлороспиртъ вполнѣ индентиченъ съ трихлортриметилкарбиноломъ (ацетонхлороформомъ), полученнымъ Вильгеродомъ [2]) дѣйствіемъ ѣдкаго кали на смѣсь ацетона и хлороформа, а также мною [3]) дѣйствіемъ ѣдкаго кали на смѣсь ацетона и четыреххлористаго углерода; съ водою этотъ спиртъ даетъ при 180° оксиизомасляную кислоту съ т. пл. 79°, съ хлористымъ ацетиломъ—уксусный эфиръ съ т. к. 191°, который при дѣйствіи цинка въ спиртовомъ растворѣ далъ α-дихлоризобутиленъ съ т. к. 107°—108°. Синтезъ, имѣющій здѣсь мѣсто, можно выразить слѣдующими общими уравненіями:

$$CCl_3{-}C({=}O){-}OC_2H_5 + CH_3{-}MgJ = CCl_3{-}C(OMgJ)(OC_2H_5)(CH_3);$$

$$CCl_3{-}C{<}{OMgJ \atop CH_3}{-}OC_2H_5 + CH_3{-}MgJ = CCl_3{-}C{<}{OMgJ \atop CH_3}{-}CH_3 + Mg{<}{J \atop OC_2H_5};$$

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 34, 96.

[2]) B. B. 14, 2451; 16, 1585.

[3]) Ж. Р. Х. О. 33, 353.

$$\begin{array}{c} CCl_3 \\ | \\ C-OMgJ \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array} + H_2O = \begin{array}{c} CCl_3 \\ | \\ COH \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$$

16) Ж. И. Іоцичъ сообщаетъ — «дѣйствіе магнійфенилацетилена на эпихлоргидринъ». При дѣйствіи магнійфенилацетилена на эфирный растворъ эпихлоргидрина получены слѣдующіе продукты реакціи:

1) фенилацетиленъ съ т. к. 140°—141°;

2) хлорбромгидринъ съ т. к. 190°—191° и 82°—82,5° при 15 мм., $d_0^0 = 1{,}7622$ и $d_0^{20} = 1{,}7335$;

3) фенилацетиленэпихлоргидринъ ($C_6H_5C \equiv C-CH_2-CHOH-$ $-CH_2Cl$ или $C_6H_5-C \equiv C-CH<\begin{smallmatrix} CH_2OH \\ CH_2Cl \end{smallmatrix}$), густая жидкость, т. к. 166°—167° при 15 мм.

и 4) дифенилдиацетиленъ—$C_6H_5-C \equiv C-C \equiv C-C_6H_5$ съ т. пл. 87°—89°.

Образованіе этихъ продуктовъ реакціи можно выразить слѣдующими уравненіями:

I.

$$a)\ \begin{array}{l} CH_2 \diagdown \\ | \qquad\ \ \rangle O \\ CH \ \diagup \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C \\ ||| \\ CMgBr \end{array} = \begin{array}{l} CH-C \equiv C-C_6H_5 \\ | \\ CHOMgBr \\ | \\ CH_2Cl \end{array} \text{ или } \begin{array}{l} CH_2OMgBr \\ | \\ CH-C \equiv C-C_6H_5 \\ | \\ CH_2Cl \end{array};$$

$$б)\ \begin{array}{l} CH_2-C \equiv C-C_6H_5 \\ | \\ CHOMgBr \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2-C \equiv C-C_6H_5 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + Mg(OH)Br;$$

$$\begin{array}{l} CH_2OMgBr \\ | \\ CH-C \equiv C-C_6H_5 \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH-C \equiv C-C_6H_5 \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + Mg(OH)Br;$$

II.

$$a)\ \begin{array}{l} CH_2 \diagdown \\ | \qquad\ \ \rangle O \\ CH \ \diagup \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C \\ ||| \\ CMgBr \end{array} = \begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH-OMgC \equiv C-C_6H_5 \\ | \\ CH_2Cl \end{array} \text{ или } \begin{array}{l} CH_2OMgC \equiv C-C_6H_5 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_2Cl \end{array};$$

$$б)\ \begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CHOMgC\equiv C-C_6H_5 \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C \\ ||| \\ CH \end{array} + Mg(OH)_2\ ;$$

$$\begin{array}{l} CH_2OMgC\equiv C-C_6H_5 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C \\ ||| \\ CH \end{array} + Mg(OH)_2$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5C\equiv C\,MgBr \\ C_6H_5C\equiv C\,MgBr \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5-C\equiv C \\ \qquad\qquad\ \ | \\ C_6H_5-C\equiv C \end{array}$$

Здѣсь должно замѣтить, что образованіе хлорбромгидрина имѣетъ мѣсто и при дѣйствіи магнійорганическихъ соединеній съ предѣльными радикалами на эпихлоргидринъ. Такъ, при дѣйствіи магнійбромистаго этила на эпихлоргидринъ является главнымъ продуктомъ реакціи тотъ же хлорбромгидринъ, ошибочно принятый мною за хлорамиловый спиртъ. На такое направленіе реакціи впервые указалъ Блэзъ [1]), получивъ, при дѣйствіи магнійбромэтила на окись этилена и послѣдующемъ разложеніи продукта реакціи водою, монобромгидринъ этиленгликола CH_2Br-CH_2OH.

17) Ж. И. Іоцичъ сообщаетъ:—«дѣйствіе магнійфенилацетилена на нитробензолъ». При дѣйствіи магнійфенилацетилена на эфирный растворъ нитробензола происходитъ слабое разогрѣваніе и вскорѣ образуется кристаллическое вещество, нерастворимое въ эфирѣ. Послѣ разложенія продукта реакціи водою, выдѣлено кристаллическое вещество съ т. пл. 87°—88,5°, имѣющее эмпирическій составъ $C_{16}H_{10}$. Оно легко растворимо въ эфирѣ, труднѣе въ спиртѣ и петролейномъ эфирѣ; въ водѣ, щелочахъ и кислотахъ не растворимо. Изслѣдованіе продолжается.

18) А. Н. Альмедингенъ сдѣлалъ предварительное сообщеніе — «объ изслѣдованіи реакціи металлическаго алюминія на средніе и кислые растворы азотносеребряной соли». Въ первомъ случаѣ наблюдено медленное возстановленіе кристаллическаго серебра на алюминіевой пластинкѣ, причемъ въ растворѣ найдена азотноалюминіевая соль. Во второмъ случаѣ выдѣляются окислы азота, возстановляется серебро, и образуется студенистый осадокъ гидрата окиси

[1]) C. R. 134, 551.

алюминія. Въ задачу изслѣдованія входитъ разсмотрѣніе дѣйствія алюминія на растворы солей различныхъ металловъ. При дѣйствіи алюминія на растворъ окиси барія въ азотной к. выдѣляются окислы азота и какая-то еще неопредѣленная низшая степень окисленія барія въ видѣ буровато-чернаго порошка. Изслѣдованіе продолжается. Работа производится въ химической лабораторіи Коммерческихъ курсовъ при Ксеніинскомъ институтѣ.

19) Ф. В. Смирновъ сообщаетъ—«изслѣдованіе дѣйствія хлорноватистой кислоты на алленовые углеводороды». При присоединеніи 2-хъ частицъ HClO къ аллену и несимметрично-замѣщеннымъ алленамъ главными продуктами реакціи являются охлоренные кетоспирты, которые, образуясь въ значительныхъ количествахъ и обладая опредѣленными свойствами, могутъ служить для характеристики алленовыхъ углеводородовъ.

Охлоренный ацетилкарбинолъ, образующійся въ количествѣ 40%—50% при дѣйствіи HClO на алленъ, есть кристаллическое вещество съ т. пл. 74°, которое трудно извлекается эфиромъ изъ разведенныхъ водныхъ растворовъ и разлагается съ выдѣленіемъ хлористаго водорода при темпер. плавленія и при многихъ другихъ условіяхъ. При дѣйствіи гидроксиламина на продукты разложенія хлорокетоспирта былъ полученъ метилгліоксимъ.

Съ $NaHSO_3$ хлорокетоспиртъ даетъ кристаллическое соединеніе; съ уксуснымъ ангидридомъ даетъ эфиръ съ т. к. 108° при 15 мм. давленія и съ т. пл. около 10°; съ фенилгидразиномъ даетъ трудно очищаемое отъ смолы кристаллическое соединеніе.

Охлоренный кетоспиртъ при реакціи HClO на несимметричный диметилалленъ не удалось выдѣлить изъ смѣси продуктовъ реакціи, но образованіе его въ количествѣ около 30%—40% доказывается полученіемъ уксуснаго эфира съ т. пл. 47,5° и т. к. 102°—104° при 10 мм. давленія; анализы его доказываютъ, что этотъ эфиръ могъ произойти только изъ охлореннаго кетоспирта. Фракція, изъ которой полученъ уксусный эфиръ съ т. пл. 47,5°, даетъ съ фенилгидразиномъ кристаллы съ т. пл. 141°, которымъ по анализу слѣдуетъ приписать формулу оксиозазона строенія:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!COH—C{:}N—NHC_6H_5—CH{:}N—NH.C_6H_5$$

Кромѣ главнаго направленія, ведущаго къ образованію охлоренныхъ кетоспиртовъ, присоединеніе HClO къ алленамъ идетъ и въ другихъ направленіяхъ.

Около 15% аллена, вступая въ реакцію съ HClO, даютъ симметричный дихлорацетонъ съ т. пл. 42,5° и т. к. 172°.

При реакціи HClO съ несимметричнымъ диметилалленомъ получается въ количествѣ нѣсколькихъ процентовъ дихлоргликолъ съ т. пл. 152°, которому по анализамъ соотвѣтствуетъ слѣдующая формула строенія:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right>COH—CCl_2—CH_2OH$$

Что касается другихъ направленій реакціи присоединенія HClO къ алленамъ, то изслѣдованіе дало нѣкоторыя данныя, дающія основанія для предположенія, что присоединеніе HClO идетъ по всѣмъ тѣмъ направленіямъ, которыя могутъ быть предвидимы теоріей; но окончательное выясненіе высказаннаго предположенія можетъ быть сдѣлано только при продолженіи изслѣдованія.

При реакціи HClO на алленъ, кромѣ присоединенія 2 ч. HClO, удалось выяснить и присоединеніе одной первой частицы.

Изъ низшихъ фракцій продуктовъ реакціи былъ полученъ α-хлораллиловый спиртъ, образованіе котораго даетъ возможность выразить реакцію HClO на алленъ слѣдующими уравненіями:

$$\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ C\\ \|\\ CH_2\end{matrix} + HClO = \begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CCl\\ |\\ CH_2OH\end{matrix}\ ;\ \begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CCl\\ |\\ CH_2OH\end{matrix} + HClO = \begin{matrix}CH_2Cl\\ |\\ C<^{OH}_{Cl}\\ |\\ CH_2OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2Cl\\ |\\ CO\\ |\\ CH_2OH\end{matrix} + HCl$$

Ходъ реакціи, согласно послѣднему уравненію, былъ подтвержденъ опытами присоединенія HClO къ α-хлораллиловому спирту и уксусному эфиру послѣдняго спирта, причемъ главными продуктами реакціи были получены:

1) $CH_2Cl—CO—CH_2OH$ — идентичный съ тѣмъ, который получается изъ аллена.

2) $CH_2Cl—CO—CH_2OCOCH_3$—идентичный съ тѣмъ эфиромъ, который былъ полученъ при нагрѣваніи съ уксуснымъ ангидридомъ охлореннаго ацетилкарбинола изъ аллена.

Такимъ образомъ, при присоединеніи одной частицы HClO къ аллену, повидимому, Cl преимущественно присоединяется къ наименѣе гидрогенизированному углероду.

Какимъ путемъ присоединяется 1-я частица HClO къ диметилаллену, пока не удалось опредѣлить, но данныя изслѣдованія даютъ основанія думать, что при присоединеніи двухъ частицъ HClO къ

диметилаллену изъ двухъ возможныхъ охлоренныхъ кетоспиртовъ главнымъ продуктомъ реакціи является третичный спиртъ съ формулой строенія:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\Big\rangle COH—CO—CH_2Cl$$

Первичный же кетоспиртъ съ формулой строенія:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\Big\rangle CCl—CO—CH_2OH,$$

на образованіе котораго при реакціи указываютъ нѣкоторые факты изслѣдованія, получается въ сравнительно очень небольшомъ количествѣ.

Подробности будутъ напечатаны въ статьѣ.

Работа произведена по предложенію проф. А. Е. Фаворскаго и въ его отдѣленіи химической лабораторіи петербургскаго университета.

20) Н. С. Курнаковъ сообщаетъ—«о новой формѣ термоэлектрическаго регистрирующаго пирометра». Приборъ устроенъ по типу, выработанному Вильдомъ [1]) и Эшенхагенъ-Тёпферомъ для фотографической записи элементовъ земнаго магнетизма. Докладчикъ примѣнилъ къ пирометрическимъ наблюденіямъ конструкцію Эшенхагенъ—Тёпфера, сдѣлавъ въ ней слѣдующія приспособленія, которыя были выполнены мастерской Отто Тёпфера въ Потсдамѣ:

1. Часовой механизмъ, приводящій въ движеніе регистрирующій барабанъ съ наложенной на немъ бромосеребряной бумагой (20×32 см.), разсчитанъ для нѣсколькихъ скоростей движенія свѣточувствительной поверхности. При измѣненіи сцѣпленія зубчатыхъ колесъ, барабанъ можетъ дѣлать одинъ оборотъ въ $^1/_2$, 1, 2 и 24 часа.

2. Подъ барабаномъ къ дну ящика съ записывающимъ устройствомъ прикрѣплена шкала, которая освѣщается небольшими электрическими лампочками изъ краснаго стекла. Длина шкалы равняется длинѣ барабана (200 мм.). Дѣленія названной шкалы отражаются отъ подвижного зеркала гальванометра, включеннаго въ цѣпь термопары, и отчитываются посредствомъ зрительной трубы; окуляръ послѣдней выходитъ въ отверстіе стѣны, отдѣляющей

---

[1]) *Wild.* Mémoires de l' Academie des Sciences de St. Pétersbourg (7), 37, № 4 *(1889)*.

пирохимическую лабораторію отъ темной комнаты, гдѣ находится регистрирующій аппаратъ.

3. Конецъ полнаго оборота барабана указывается сигналомъ отъ электрическаго звонка, приводимаго въ дѣйствіе 2—3 сухими элементами. Въ той же цѣпи имѣется особый электромагнитный ключъ, позволяющій пускать въ ходъ или останавливать часовой механизмъ барабана.

Такого рода приборъ установленъ въ настоящее время въ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Политехническаго Института и примѣненъ, между прочимъ, для изученія температуръ плавленія сплавовъ цинка съ сурьмой. Благодаря указаннымъ приспособленіямъ, одинъ наблюдатель можетъ съ удобствомъ вести всѣ операціи изслѣдуемаго термическаго процесса и, слѣдя по шкалѣ за измѣненіемъ температуры, пускать въ дѣйствіе или выводить регистрирующій аппаратъ въ то время, когда это представляется необходимымъ.

Для полученія отчетливыхъ линій на бромосеребряной бумагѣ (фабрики Штольце въ Берлинѣ) достаточно небольшой электрической лампочки (въ 8 вольтъ). При сопротивленіи обмотки гальванометра Депре-Дарсонваля = 100 омовъ и разстояніи его = 1,7 метра отъ свѣточувствительной поверхности, 1 мм. шкалы пирометра отвѣчаетъ 1,30°—1,45° (при температурахъ отъ 15° до 630°), что позволяетъ записывать температурныя показанія, разнящіяся между собою на 250°—300°. Чтобы производить регистрацію при любыхъ температурахъ, не измѣняя указанной чувствительности гальванометра, въ цѣпь термопары вводится обратная электродвижущая сила (отъ аккумулятора или постоянныхъ элементовъ Даніеля-Гельмгольца), причемъ нуль шкалы можетъ быть установленъ въ желаемомъ температурномъ интервалѣ. Компенсированіе электродвижущихъ силъ производится весьма удобно посредствомъ аппарата Линдека, построеннаго фирмою Сименсъ и Гальске для термоэлектрическихъ измѣреній.

21) Н. В. Соколовъ—демонстрируетъ калориметрическую бомбу русскаго производства.

22) А. С. Гинзбергъ сдѣлалъ предварительное сообщеніе—«о строеніи изоаллиламина и аллиламина». Изоаллиламинъ полученъ и изученъ Габріелемъ и Гиршемъ [1]), указавшими на большое его сходство съ виниламиномъ и приписавшими ему формулу строенія $CH_3.CH:CH.NH_2$. Съ измѣненіемъ формулы строенія виниламина [2]),

[1]) Berl. Ber. 29, 2747 (*1896*).

[2]) Marckwald. Berl. Ber. 32, 2036 (*1899*); 33, 764 (*1900*).

который теперь есть больше основаній признавать за диметилен-иминъ $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! NH$, являлось возможнымъ, что и гомологъ его изо-аллиламинъ представляетъ собой предѣльный циклическій метилди-метилениминъ $\begin{matrix} CH_3CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! NH$.

Для рѣшенія этого вопроса докладчикъ воспользовался разрабатываемымъ имъ методомъ установленія строенія производныхъ гидрогенизированнаго азота [1]). Уже при превращеніи амина въ амидъ сульфобензоловой кислоты, былъ полученъ продуктъ, нерастворявшійся въ щелочахъ, что по О. Гинзбергу [2]) указываетъ на вторичную натуру амина; однако В. Солонина [3]), Дуденъ [4]) и др. показали, что не всѣ однозамѣщенные бензолсульфонамиды растворимы въ щелочахъ, а посему нельзя, основываясь на ихъ нерастворимости, считать вопросъ строенія рѣшеннымъ.

Сопоставляя обѣ возможныя формулы сульфонамида:

$$(I).\ CH_3.CH : CH.NH.SO_2C_6H_5 \quad (II).\ \begin{matrix} CH_3.CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! N.SO_2C_6H_5\ ,$$

видно, что въ одной изъ нихъ должна быть этиленная связь, въ другой же таковой нѣтъ; этотъ вопросъ легко рѣшаетъ докладчикъ его способомъ—при помощи уксусноэтиловаго раствора марганцевокаліевой соли—и такъ какъ полученный имъ бензолсульфонамидъ (т. пл. около 56°—58°) не обезцвѣчиваетъ ни уксусноэтиловаго раствора окислителя, ни также воднаго, въ теченіе многихъ часовъ, то докладчикъ опредѣленно высказывается за предѣльную циклическую формулу амида (II) и амина, который теперь слѣдуетъ называть—метилдиметилениминъ.

Съ измѣненіемъ формулы строенія прежняго изоаллиламина, для аллиламина, принимая во вниманіе его способы полученія, можно считать одинаково вѣроятной, въ виду отсутствія экспериментальныхъ указаній, одну изъ двухъ формулъ строенія:

$$(I).\ CH_2 : CH.CH_2\,NH_2 \qquad (II).\ CH_3.CH : CH.NH_2\ ;$$

---

[1]) А. С. Гинзбергъ. Ж. Р. Х. О. 35, 427. «О константированіи этиленной связи въ аминахъ и т. д.

[2]) O. Hinsberg. Berl. Ber. 23, 2962 (*1890*).

[3]) В. Солонина. Ж. Р. Х. О. 31, 641 (*1899*).

[4]) P. Duden. Berl. Ber. 33, 477.

для рѣшенія этого вопроса докладчикъ перевелъ аллиламинъ въ бензолсульфоналлиламидъ и послѣдній въ количествѣ 5,0 подвергъ окисленію 3%-нымъ растворомъ марганцовокаліевой соли по разсчету, чтобы на частицу амида пошло четыре атома кислорода; при первой формулѣ (I) должны получиться муравьиная кислота и бензолсульфонамидоуксусная кислота, при второй (II) уксусная и бензолсульфонамидомуравьиная.

Въ числѣ продуктовъ, кромѣ еще не изслѣдованныхъ нелетучихъ нейтральныхъ продуктовъ (летучихъ нѣтъ), получены летучая кислота, муравьиная (анализъ свинцовой соли: навѣска 0,1542: Pb найдено $69,87\%$; вычислено для $Pb(HCOO)_2$ $69,70\%$), и нелетучая кристаллическая, трудно растворимая въ холодной водѣ, плав. при 162°—163°, заключающая въ себѣ и сѣру и азотъ; кислота эта и есть слѣдовательно бензолсульфонамидоуксусная [1])

$$HOOC.CH_2.NH.SO_2C_6H_5.$$

Такимъ образомъ строеніе аллиламина (I) слѣдуетъ считать экспериментально потвержденнымъ и изомеризацію аллильной группы въ изоаллильную при полученіи аллиламина, въ противоположность большинству синтезовъ съ аллильнымъ радикаломъ, не имѣющей мѣста.

С. А. Толкачевъ сообщаетъ:

23) Отъ имени Г. Каликинскаго—«о теплоемкостяхъ водныхъ растворовъ». Докладчикъ выражаетъ теплоемкости водныхъ растворовъ формулою

$$Y = 1 - \frac{x}{100+x} + C\frac{x}{100+x} \pm \frac{x}{100+x} Z,$$

гдѣ x обозначаетъ количество раствореннаго вещества въ 100 вѣсовыхъ частяхъ воды, C—теплоемкость раствореннаго вещества и $Z = \varphi(x)$, зависящую отъ концентраціи раствора и природы раствореннаго вещества. Z отрицательно при растворахъ, которые имѣютъ теплоемкость меньшую, чѣмъ сумма теплоемкостей составныхъ частей раствора (сюда относятся электролиты) и положительно въ обратномъ случаѣ (сахаръ, винная кислота, уксусная кислота).

Сравненіе величинъ — EZ, гдѣ E эквивалентъ, вычисленный на основаніи Томсона, Мариньяка и Бирона, показываетъ, что онѣ ($-EZ$) съ разбавленіемъ увеличиваются и при $M+200H_2O$, гдѣ M

---

[1]) Loven. Z. f. ph. Chem. 19, 459 (*1896*); Ihnfelt. Berl. Ber. 22, 692 c. (*1889*).

частичный вѣсъ растворенваго вещества, представляютъ величины одинаковыя (близкія къ 36), отличающіяся въ предѣлахъ ошибки опыта.

— EZ, указывающія, на какую величину эквиваленты растворенваго вещества уменьшаютъ теплоемкость воды, въ которой они растворены, стоятъ въ связи съ электропроводностью.

24) Отъ имени А. А. Панормова—«объ опредѣленіи удѣльнаго вращенія по способу Канонникова». Изслѣдуя вліяніе концентраціи въ хлороформныхъ растворахъ французскаго скипидара, l-пинена и холестерина на значеніе константы A, авторъ нашелъ, что у этихъ веществъ значеніе A съ концентраціей измѣняется. Изслѣдуя отношеніе A къ удѣльному вращенію, авторъ приходитъ къ заключенію, что значеніе коэффиціента удѣльнаго вращенія мѣняется въ зависимости не только отъ растворителя, какъ предполагалъ Канонниковъ, но и отъ природы растворенваго вещества, и поэтому считаетъ невозможнымъ правильно опредѣлять удѣльное вращеніе, если пользоваться способомъ Канонникова въ той формѣ, въ какой онъ былъ предложенъ послѣднимъ.

25) Отъ имени А. А. Панормова—«объ удѣльномъ вращеніи нѣкоторыхъ альбуминовъ и ихъ производныхъ». Такъ какъ авторъ для опредѣленія удѣльнаго вращенія альбуминовъ и ихъ производныхъ пользовался способомъ Канонникова, то въ виду вышеизложеннаго, рѣшилъ вновь опредѣлить удѣльное вращеніе ихъ по обыкновенному способу и нашелъ, что истинное удѣльное вращеніе всѣхъ альбуминовъ и ихъ производныхъ отличается отъ опредѣленнаго по способу Канонникова: оно во всѣхъ случаяхъ было нѣсколько больше.

26) Отъ имени А. А. Панормова—«къ методикѣ отдѣленія альбуминовъ изъ бѣлка птичьихъ яицъ». Описываются способы, которые примѣнялъ авторъ для отдѣленія альбуминовъ; кромѣ нѣкоторыхъ, уже описанныхъ прежде, но въ разное время, авторъ предлагаетъ два новыхъ: 1) для быстраго отдѣленія предлагаетъ сгущать растворы не при комнатной температурѣ, а при 37°—40° С.; 2) для дифференцированія альбуминовъ предлагаетъ: въ опредѣленномъ объемѣ опредѣлить количество азота, уголъ отклоненія плоскости поляризаціи для трубки длиной въ 100 мм. и разсчитать: какой уголъ отклоненія былъ бы, если бы въ растворѣ находился альбуминъ съ содержаніемъ азота=1,0 гр. въ 100 куб. сант. раствора,—полученная величина и является признакомъ, по которому можно судить, находится ли въ двухъ растворахъ идентичный или различные альбумины.

27) Отъ имени В. А. Плотникова — «электропроводность растворовъ въ бромѣ и органическихъ бромидахъ». Бромные растворы какъ чистаго бромистаго алюминія, такъ и смѣси бромистаго алюминія съ іодомъ тока не проводятъ; растворы же изслѣдованныхъ авторомъ комплексныхъ соединеній $AlBr_7CS_2$ и $AlBr_5C_2H_5BrCS_2$ (Ж. Р. Х. О. т. **33**, 91 и 429; т. **34**, 697) при концентраціи около $10^0/_0$ обладаютъ значительной электропроводностью; съ измѣненіемъ концентраціи наблюдается для обоихъ комплексовъ внезапное и значительное возрастаніе электропроводности. Проводниками тока оказываются также растворы $SbBr_3$ и PBr_5 въ бромѣ, растворъ брома въ C_2H_5Br и растворы брома и іода въ бромоформѣ.

28) Отъ имени Н. Д. Зелинскаго и студента С. Д. Дворжанчика — «о триметил-(1, 2, 3)-гексаметиленѣ». Исходнымъ веществомъ для синтеза триметил-(1, 2, 3)-гексаметилена служилъ намъ диметилкетогексаметиленъ: диметил-(2, 6)-циклогексанонъ-(1)

```
               CO
              /  \
CH3—CH              CH—CH3
      |            |
   CH2\            /CH2
         \      /
           CH2
```

полученный однимъ [1]) изъ насъ много лѣтъ тому назадъ. Дальнѣйшимъ превращеніемъ этого кетона удалось тогда еще синтезировать первый искусственный нефтяной углеводородъ C_8H_{16} (такъ наз. октонафтенъ).

Для перехода отъ диметил-(2, 6)-циклогексанона (1) къ триметил-(1, 2, 3)-гексаметилену C_9H_{18}, кетонъ введенъ въ реакцію съ магнійіодметиломъ и полученный при этомъ алкоголь — триметил-(1, 2, 6)-циклогексанолъ (1) въ соотвѣтственныхъ условіяхъ при обыкновенной температурѣ возстановленъ въ триметилгексаметиленъ смежнаго замѣщенія:

```
          CH3                              CH3
          |                                |
          COH                              CH
         /   \                            /  \
CH3—CH         CH—CH3    —→    CH3—CH          CH—CH3
     |         |                    |          |
  CH2\         /CH2              CH2\          /CH2
       \     /                        \      /
        CH2                             CH2
```

[1]) Зелинскій. Ж. Р. Х. О. 27, 72.

Температура кипѣнія алкоголя 78° при 23 мм.; прочія константы его таковы: $d^{15°}_{4°} = 0{,}9126$ и $n_{15°} = 1{,}4598$; $MR = 42{,}74$. Вычислено для формулы $C_9H_{18}O$—42,94.

Триметил-(1, 2, 3)-гексаметиленъ смежнаго замѣщенія характеризуется слѣдующими постоянными: температура кипѣнія 140°—142°; изъ 10 гр. углеводорода главная часть его перешла при 141° ($H = 736$). Уд. вѣсъ $d^{20°}_{4°} = 0{,}7898$; $n_{20°} = 1{,}4346$; $MR = 41{,}59$; для формулы C_9H_{18} требуется 41,43.

Подъ вліяніемъ брома въ присутствіи бромистаго алюминія легко получается изъ углеводорода бромопродуктъ (тонкія иглы, трудно растворимыя въ алкоголѣ) съ температурой плавленія 244°—245°, что указываетъ на идентичность его съ трибромтриметил-(1, 2, 3)-бензоломъ (такъ наз. трибромгемимелитенъ Якобсена). Строеніе синтетическаго триметил (1, 2, 3)-гексаметилена подтверждается такимъ образомъ и превращеніемъ его въ опредѣленное ароматическое производное. Углеводородъ этотъ изомеренъ съ гексагидропсевдокумоломъ — триметил-(1, 2, 4)-гексаметиленомъ, полученнымъ Зелинскимъ и Реформатскимъ [1]).

29) Отъ имени Н. Зелинскаго—«о триметил-(1, 2, 4)-пентаметиленѣ». Въ дополненіе къ предшествовавшимъ моимъ работамъ о синтетическихъ полиметиленовыхъ циклахъ привожу свойства триметил-(1, 2, 4)-циклопентана.

Исходнымъ матеріаломъ для синтеза служилъ мнѣ Діекмановскій [2]) δ-метил-β-кетопентаметиленкарбоновый эфиръ (изъ β-метиладипиновой кислоты).

Метилированіемъ этого эфира въ ксилольномъ растворѣ въ присутствіи мелко распыленнаго натрія полученъ былъ въ очень хорошемъ выходѣ (72% теоріи) диметил-(2,4)-циклопентанон-(1)-карбоновый эфиръ-(2) строенія:

```
          CO
     CH₂╱  ╲C< CH₃
               COOC₂H₅
      |     |
  CH₃—CH—CH₂
```

Онъ обладаетъ слѣдующими свойствами: температура кипѣнія 108°—109° при 13 мм.; вращеніе его весьма значительно, $\alpha_D = 19°2'$ при $l = 0{,}25$ дцм.; оно мало уменьшилось сравнительно съ вращеніемъ исходнаго продукта, для котораго $\alpha_D = 20°50'$ при $l = 0{,}25$ дцм.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 27, 601.

[2]) Ann. 317, 78.

Нельзя не обратить вниманія на то, что переходъ въ циклическую форму связанъ съ значительнымъ увеличеніемъ оптической дѣятельности. Сама β-метиладипиновая кислота имѣетъ, какъ извѣстно, лишь слабое правое вращеніе.

Диметил-(2,4)-циклопентанон-(1)-карбоновый эфиръ былъ подвергнутъ затѣмъ кетонному расщепленію кипяченіемъ со слабой сѣрной кислотой (1 : 5). Такимъ образомъ, полученъ былъ диметил-(2,4)-циклопентанонъ-(1):

```
           CO
      CH2 /  \ CH.CH3
         |    |
 CH3—CH—CH2
```

температура кипѣнія котораго 151°—152° (попр.); $d^{20,5°}_{4°} = 0,8911$; $n_{20,5°} = 1,4329$, откуда $MR = 32,66$; теорія для $C_7H_{12}O$ требуетъ 32,41. Диметил-(2,4)-циклопентанонъ-(1) обладаетъ сильнымъ правымъ вращеніемъ:

$$[\alpha_D] = 123,89°$$

Кетонъ этотъ, дѣйствіемъ магнійiодметила Гриньяра, превращенъ въ соотвѣтствующій третичный алкоголь, а послѣдній въ отвѣчающій ему углеводородъ триметил-(1, 2, 4)-пентаметиленъ:

```
        CH3                         CH3
        |                           |
        C—OH                        CH
  CH2 /  \ CH—CH3            CH2 /  \ CH—CH3
     |    |          →          |    |
CH3—CH—CH2                 CH3—CH—CH2
```

Константы для триметил-(1,2,4)-циклопентанона-(1) таковы: температура кипѣнія 157° — 158° при 747 мм. $d^{21°}_{4°} = 0,8850$; $n_{21°} = 1,4424$; $MR = 38,30$. Теорія для $C_8H_{16}O = 38,34$.

$$[\alpha]_D = 15°.$$

Триметил-(1,2, 4)-пентаметиленъ имѣетъ слѣдующія постоянныя: температура кипѣнія 112,5°—113° (попр.); $d^{20°}_{4°} = 0,7565$; $n_{20°} = 1,4156$; $MR = 37,10$. Теорія для C_8H_{16} требуетъ 36,82. Описываемый здѣсь триметил-(1, 2, 4)-пентаметиленъ изомеренъ съ ранѣе синтезированнымъ мною и Теснеромъ[1]) триметил-(1, 2, 3)-пентаметиленомъ.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 34, 107.

Настоящая работа въ первой половинѣ своей исполнена при дѣятельномъ участіи студента С. Рукуйжо, который за наступленіемъ времени, близкаго къ экзаменамъ, долженъ былъ, къ сожалѣнію, прекратить лабораторныя занятія.

30) Отъ имени Л. Д. Кобозева — «соединенія нѣкоторыхъ солей трихлор- и трибромуксусныхъ кислотъ съ кетонами и алдегидами». Авторомъ получены твердыя, въ большинствѣ случаевъ кристаллическія, соединенія нѣкоторыхъ солей кислотъ трихлоруксусной и трибромуксусной съ кетонами и алдегидами. Соединенія эти получались или при испареніи крѣпкихъ растворовъ солей въ алдегидахъ и кетонахъ, или же выпадали изъ насыщенныхъ растворовъ, приготовленныхъ при нагрѣваніи, причемъ иногда такое двойное соединеніе выпадало сразу, иногда же спустя нѣкоторое время.

Изъ такихъ соединеній авторомъ получены слѣдующія:

1) $(CCl_3CO_2)_2HK . 2(CH_3)_2CO$ — соединеніе кислой трихлоруксуснокаліевой соли съ 2 частицами ацетона — длинные игольчатые кристаллы съ т. пл. 39° (въ запаян. капиллярѣ).

2) $(CCl_3CO_2)_2HK . (CH_3)_2CO$—соединеніе кислой трихлоруксуснокаліевой соли съ 1 част. ацетона—кристаллы, плавящіеся при 56°.

3) $CCl_3CO_2K . (CH_3)_2CO$ — соединеніе средней трихлоруксуснокаліевой соли съ 1 част. ацетона; кристаллы при нагрѣваніи разлагаются, не плавясь.

4) $[(CCl_3CO_2)_2HNH_4]_4CH_3COCH_3$ и $[(CCl_3CO_2)_2HNH_4]_3CH_3COCH_3$— большіе кристаллы, по виду напоминающіе кристаллы кислой аммоніевой соли, на воздухѣ медленно вывѣтривающіеся.

5) $(CCl_3CO_2)_2HK . CH_3COC_2H_5$—соединеніе кислой трихлоруксуснокаліевой соли съ метилэтилкетономъ; кристаллы плавятся при 55°.

6) $(CCl_3CO_2)_2HK . CH_3COC(CH_3)_3$—соединеніе съ пинаколиномъ—шелковистыя иголочки, плавящіяся при 84°.

7) $(CBr_3CO_2)_2HK$ въ пинаколинѣ растворяется, но изъ раствора тотчасъ выпадаетъ соединеніе средней соли съ 1 част. кетона $CBr_3CO_2K . CH_3COC(CH_3)_3$—бѣлый порошокъ, при сохраненіи темнѣющій.

8) $(CCl_3CO_2)_2HK . CH_3COCH_2COCH_3$—соединеніе съ ацетилацетономъ—таблицы, имѣющія видъ ромбовъ, плавятся при 52°.

9) $(CCl_3CO_2)_2HK . C_6H_5COCH_3$ — соединеніе съ ацетофенономъ кристаллы, плавящіеся при 66°.

10) $(CCl_3CO)_2)_2HK . C_6H_5COH$ — соединеніе съ бензойнымъ алдегидомъ; плавится при 35°.

11) $(CBr_3CO_2)_2HK \cdot C_6H_5COH$—соединеніе кислой трибромуксуснокаліевой соли съ 1 частицей бензойнаго алдегида; плавится при 88,5°.

12) $(CCl_3CO_2)_2HK \cdot [C_6H_4(OH)COH]_2$ — соединеніе кислой трихлоруксуснокаліевой соли съ 2 частицами салициловаго алдегида; кристаллы плавятся при 38°.

Опыты, поставленные съ цѣлью получить соединенія $(CCl_3CO_2)_2HK$ съ метилпропилкетономъ, діэтилкетономъ, уксуснымъ алдегидомъ, валеріановымъ и коричнымъ алдегидами дали отрицательные результаты: кислая соль изъ этихъ растворовъ выкристаллизовывается неизмѣненной.

Соединеній $(CBr_3CO_2)_2HK$ съ тѣми кетонами, для которыхъ получены соединенія съ $(CCl_3CO_2)_2HK$, никогда не удавалось выдѣлить по той причинѣ, что $(CBr_3CO_2)_2HK$ въ присутствіи кетоновъ разлагалась съ выдѣленіемъ CO_2 и $CHBr_3$.

Температура плавленія этихъ соединеній не является рѣзко выраженной, такъ какъ при нагрѣваніи соединенія разлагаются; опредѣленія велись въ запаянномъ капиллярѣ, и отмѣчалась та температура, при которой кристаллы начинали плавиться.

Соединенія эти не отличаются большой прочностью; на воздухѣ они легко вывѣтриваются, вода ихъ разлагаетъ на составныя части; въ уксусной кислотѣ, судя по измѣненію ея точки плавленія, благодаря присутствію этихъ соединеній, они диссоціируютъ на соль и кетонъ или алдегидъ.

Въ настоящее время соединеній, аналогичныхъ описаннымъ здѣсь, извѣстно довольно большое число: кромѣ соединеній кетоновъ и алдегидовъ съ кислыми сѣрнистокислыми солями, извѣстны соединенія алдегидовъ и кетоновъ съ H_2SO_4, соединенія феноловъ и органическихъ кислотъ съ неорганическими и соединенія двухъ органическихъ кислотъ между собой (Hoogewerff et Van'Dorp, Recueil de tr. chim. T. **21**, p. 349), далѣе извѣстны соединенія жирноароматическихъ кетоновъ типа ацетофенона съ фосфорной и мышьяковой кислотами (Klages, Allendorf u. Rickroth, Ber. **31**, 1228; Ber. **32**, 1549; Ber. **32**, 1549), соединеніе уксусной кислоты съ азотной (Pictet u. Genequand, Ber. **35**, 2526), соединенія диметилпирона съ кислотами (Collie a. Tickle, Chem. Soc. Tr. **75**, 710), соединенія кислородныхъ органическихъ соединеній съ нѣкоторыми неорганическими комплексными соединеніями (Bayer u. Williger, Ber. **34**, 2679; Ber. **34**, 2612).

На соединенія кислотъ или кислыхъ солей съ кетонами и ал-

дегидами можно смотрѣть, или какъ на соединенія сложноэфирныя орто-кетона и алдегида $\left(\begin{smallmatrix}R'\\R\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}OH\\X\end{smallmatrix}\right.$ — формула, которую даетъ своимъ соединеніямъ Клагесъ (l. c.)$\Big)$ или же, согласно взгляду на эти соединенія, высказанному Колли и Тиклемъ и Байеромъ и Виллигеромъ (l. c.), разсматривать ихъ, какъ соли съ участіемъ 4-хъ атомнаго кислорода, и дать имъ такую формулу: $\begin{smallmatrix}R'\\R\end{smallmatrix}>C = O<\begin{smallmatrix}H\\X\end{smallmatrix}$, гдѣ X обозначаетъ кислотный остатокъ.

Распространяя упомянутые взгляды на описанныя выше соединенія, авторъ считаетъ наиболѣе вѣроятными слѣдующія формулы:

Для соединеній среднихъ солей съ кетонами или алдегидами:

1) $\begin{smallmatrix}R'\\R\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}OK\\O.C=O\\|\\CGd_3\end{smallmatrix}$ Gd—галоидъ, R′—радикалъ R—радикалъ или водородъ.

а для соединеній кислыхъ солей:

или 2) $\begin{smallmatrix}R'\\R\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}OH\\O-\end{smallmatrix}$ C(—Gd_3)—O ; | | ; O—C(—CGd_3)—O—$C<\begin{smallmatrix}R'\\R\end{smallmatrix}$ (KO—)

или 3) $\begin{smallmatrix}R'\\R\end{smallmatrix}>C=O<\begin{smallmatrix}H\\O.\end{smallmatrix}$ C(—Gd_3)—O ; | | ; O—C(—CGd_3)—O—$C<\begin{smallmatrix}R'\\R\end{smallmatrix}$ (KO—)

Электропроводность растворовъ и свѣтопреломляющая способность могли бы быть свойствами, которыя дали бы указанія, на какой изъ формулъ (2 или 3) слѣдуетъ остановиться; изслѣдованіе ихъ имѣется въ виду, пока же нѣтъ данныхъ для того, чтобы высказаться въ пользу той или иной формулы.

31) Отъ имени И. П. Осипова, С. Ф. Попова, студ. Федорова, студ. Тимофеева и А. А. Агафонова—«матеріалы къ изученію растворовъ». Н. П. Осиповымъ и С. Ф. Поповымъ произведенъ

рядъ наблюденій надъ распредѣленіемъ перекиси водорода между водою и эфиромъ. При разсчетѣ результатовъ опытовъ на начальные объемы воды и насыщеніе водою эфира, коэффиціентъ распредѣленія (при 17,°5) представляется мѣняющимся: при измѣненіи отношенія $\frac{Э}{В}$ отъ $^1/_2$ до 5 значеніе падаетъ отъ 0,24 до 0,081. При той же температурѣ и подобномъ же измѣненіи $\frac{Э}{В}$, разсчитывая на конечные объемы, наблюдаемъ постоянство—отъ 0,0575 до 0,060. Опыты, прозведенные при 7°, подъ вліяніемъ Na_2CO_3, а также при 3° — 4° въ присутствіи $NaCl$, Na_2CO_3, и K_2CO_3, показали, что $NaCl$ (отъ 3,12 до 12,48%) почти не вліяетъ на величину коэффиціента распредѣленія, тогда какъ вліяніе двухъ другихъ солей сказывается пониженіемъ коэффиціента распредѣленія, увеличивающимся съ содержаніемъ соли.

Опыты студента Федорова надъ распредѣленіемъ щавелевой к. между водою и эфиромъ въ присутствіи нейтральныхъ солей показали, что прибавленіе NH_4Cl, $C_2O_4Na_2$ и $C_2O_4(NH_4)_2$ нарушаетъ постоянство коэффиціента распредѣленія и что—далѣе—въ то время какъ щавелевыя соли задерживаютъ щавелевую к. въ водной фазѣ, NH_4Cl—какъ бы напротивъ, вытѣсняетъ ее въ эфиръ.

Такое различное вліяніе солей на растворъ щавелевой кислоты подтверждается кріоскопическими наблюденіями и измѣненіемъ электропроводности.

Студ. Гавр. Тимофеевымъ опредѣлены по методу де-Вриза изотоническіе коэффиціенты NH_4Cl, NH_4Br, NH_4J, $NaCl$, $NaBr$, $NaNO_3$, KCl, KJ, KNO_3 и $CO(NH_2)_2$. Опыты съ Tradescantia discolor при концентраціи отъ 0,13—0,18 гр.-мол.

Имъ же эбулліоскопическимъ методомъ опредѣлена частица сѣры: S_6—въ хлороформѣ, S_8—въ сѣроуглеродѣ и отъ S_5 до S_{10}—въ бензолѣ.

Онъ же нашелъ, что формула Нернста для смѣси двухъ растворителей приложима къ смѣси $CH_3.CO_2H + H_2O$ въ присутствіи $B(OH)_3$ и къ смѣси $CH_3.CO_2H + C_6H_6$ въ присутствіи $C_6H_5.CO_2H$.

Кріоскопическія опредѣленія С. Ф. Попова показали, что три разновидности сѣры—аморфная, октаэдрическая и призматическая—при раствореніи въ диметиланилинѣ ведутъ себя такъ же, какъ и въ бензолѣ. Только съ содержанія около 0,5 въ 100 гр. раствора наблюденія даютъ S_6.

Измѣренія электропроводности водныхъ растворовъ $VOCl_3$, произведенныя А. А. Агафоновымъ, показали что электропроводность

при сохраненіи раствора мѣняется; такъ, тотчасъ по раствореніи— λ=179,77, чрезъ 46 дней—200,83, чрезъ 55 дней—178,34 [1 мол. $VOCl_3$ въ 74,06 л.]. Нагрѣваніе раствора вызываетъ такое же явленіе: при 30°—192,95, при 70°—218,97, при 80°—202,93 [1 мол. $VOCl_3$ въ 78,2 л.].

32) Отъ имени И. П. Осипова, Г. В. Коршуна и студ. Трефильева — «синтезы въ пирроловомъ ряду». И. П. Осиповымъ и Г. В. Коршуномъ дѣйствіемъ какъ спиртоваго, такъ и воднаго амміака на ацетонилацетоуксусный эфиръ, приготовленный дѣйствіемъ монохлорацетона на натрацетоуксусный эфиръ, полученъ 2,5-диметилпиррол-3-монокарбоновый эфиръ съ т. пл. 117°.

Коршунъ затѣмъ, пользуясь тѣмъ же исходнымъ матеріаломъ и примѣняя дѣйствіе моноаминовъ, синтезировалъ *а*) 1,2,5-триметилпиррол-3-монокарбоновый эфиръ, съ т. пл. 48°, изъ котораго обмыливаніемъ выдѣлена соотвѣтственная кислота (разлагается около 185° безъ плавленія); *б*) 2,5-диметил-1-этилпиррол-3-монокарбоновый эфиръ, съ т. кип. 286°, соотвѣтствующая которому кислота также разлагается, не плавясь; *в*) 2,5-диметил-1-бутилпиррол-3-монокарбоновый эфиръ, давшій при обмыливаніи соотвѣтствующую кислоту съ т. пл. 154°.

Коршунъ и студ. Трефильевъ, дѣйствуя металлическимъ каліемъ на полученный Осиповымъ и Коршуномъ диметилпирроловый эфиръ и затѣмъ CH_3J, получили 1,2,5-триметилпирроловый эфиръ.

33) Отъ имени К. В. Харичкова—«объ углистыхъ веществахъ, сопровождающихъ нефтяныя залежи на Кавказѣ». Въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ Кавказа (Грозный, Чатма въ Тифлисской губ.) нефть сопровождается углемъ, въ видѣ прослоевъ, правильно чередующихся съ нефтяными горизонтами. По составу этотъ уголь близко подходитъ къ бурому, съ тѣмъ лишь отличіемъ, что содержитъ мало воды и обладаетъ слабой гигроскопичностью. Грозненскій уголь содержитъ много золы и сѣры. Чатминскій уголь выдвигаетъ двѣ разновидности—бурую, съ большимъ содержаніемъ золы, и черную, представляющую болѣе чистый уголь, содержащій къ тому же меньше сѣры, азота и влаги противъ черной разновидности. Тѣсная связь описаннаго угля съ нефтью и нѣкоторыя особенности состава даютъ основаніе признать его за продуктъ метаморфоза нефти т. е. дегидрогенизаціи ея (отнятія водорода), вслѣдствіе медленнаго дѣйствія сѣры и нагрѣванія. Такое предположеніе подтверждается какъ лабораторными опытами, такъ и наблюденіями на заводѣ Владикав. жел. дор., гдѣ замѣтили отложеніе угля въ тру-

бахъ, по которымъ долгое время перекачивали горячіе нефтяные остатки (темпер. 150°С.). Кромѣ того, возможность образованія угля изъ углеводородовъ подтверждена новѣйшими наблюденіями проф. Гефера, описавшаго процессъ образованія псевдоморфозъ антрацита по аргентиту, происходящій на Конгскихъ горахъ (Kongsberge). Процессъ протекаетъ по уравненію: $2Ag_2S + CH_4 = 4Ag + 2H_2S + C$ (въ формѣ антрацита).

34) Отъ имени М. М. Тихвинскаго—«о бензидиновой перегрупировкѣ». Авторъ считаетъ, что подъ вліяніемъ кислотъ гидразосоединенія прежде всего расщепляются

$$C_6H_5NH.NHC_6H_5 + 2HCl = \begin{matrix}-C_6H_4.NH_3Cl \\ -C_6H_4.NH_3Cl\end{matrix},$$

образуя анилиновые остатки со свободными сродствами въ орто и пара положеніи къ амидогруппѣ. Эти остатки затѣмъ связываются взаимно свободными сродствами, образуя бензидинъ (4—4′) и дифенилинъ (2—4′), совершенно подобно тому, какъ элементы ціана CN даютъ молекулу $(CN)_2$.

Взглядъ этотъ основанъ на томъ наблюденіи, что азобензолъ на холоду легко реагируетъ съ бромистымъ водородомъ, образуя бензидинъ, орто-броманилинъ, пара-броманилинъ и 2—4—диброманилинъ. Съ хлористымъ водородомъ получаются орто-хлоранилинъ, пара-хлоранилинъ, 2—4 дихлоранилинъ и бензидинъ. Іодистый водородъ окисляется азобензоломъ съ выдѣленіемъ свободнаго іода.

Реакціи эти, помимо ихъ значенія для выясненія механизма бензидиновой перегрупировки, говорятъ въ пользу хиноннаго строенія азобензола.

Эмиграція водорода при расщепленіи гидразосоединеній не представляетъ собою процесса интрамолекулярнаго, т. к. этотъ водородъ можетъ возстановлять подходящія вещества.

35) Отъ имени М. М. Тихвинскаго—«объ изслѣдованіи Гофманскаго діэтилбензидина». Дробной кристаллизаціей изъ этого вещества съ точкой плавленія 65° удалось выдѣлить тетраэтилбензидинъ, плавящійся при 90°. Нитрозированіе показало, что Гофманское основаніе содержитъ 15% тетраэтилбензидина и 85% симметричнаго діэтилбензидина съ точкой плавленія 116°.

36) Отъ имени Д. К. Добросердова—«о взаимной нейтрализаціи цвѣта солей никкеля и кобальта въ примѣненіи къ анализу ихъ по объемному способу Фольгарда». Одинъ изъ наиболѣе совершенныхъ и удобныхъ методовъ по осажденію—методъ опредѣленія

серебра и галоидовъ — принадлежитъ Фольгарду. Въ настоящее время его употребляютъ предпочтительно передъ способами Гей-Люссака и Мора, такъ какъ первый слишкомъ кропотливъ, а примѣненіе второго ограничивается лишь средними растворами, между тѣмъ какъ способъ Фольгарда допускаетъ оперировать въ кислыхъ средахъ, что особенно важно въ случаяхъ непрямого анализа.

Какъ извѣстно, методъ Фольгарда основанъ на двойномъ обмѣнѣ серебряной соли со одной стороны и галоидныхъ, также роданистыхъ и ціанистыхъ солей съ другой. Обычно примѣняютъ обратное титрованіе, при чемъ антагонистомъ серебряному раствору служитъ роданистый калій. Тогда, пользуясь въ качествѣ индикатора желѣзными квасцами въ крѣпкомъ азотнокисломъ растворѣ, легко замѣтить конецъ реакціи по слабому розовато-буроватому окрашиванію жидкости отъ роданистаго желѣза, наступающему при малѣйшемъ избыткѣ роданистаго калія.

Изъ предыдущаго очевидно, что примѣненіе способа Фольгарда для опредѣленія серебра и упомянутыхъ кислотныхъ радикаловъ возможно лишь въ тѣхъ случаяхъ, когда наблюденію конца реакціи, т. е. слабаго розовато-буроватаго окрашиванія, не мѣшаетъ окраска самой титруемой жидкости.

Какъ разъ такой случай мы имѣемъ при титрованіи галоидныхъ солей никкеля и кобальта, а также и другихъ солей въ ихъ присутствіи. При интенсивно зеленомъ и красномъ цвѣтѣ никкелевыхъ и кобальтовыхъ солей подмѣтить конецъ реакціи точно становится дѣломъ невозможнымъ. Лишь въ рѣдкихъ случаяхъ помогаетъ дѣлу сильное разбавленіе раствора, что впрочемъ имѣетъ свои неудобства.

Такъ какъ въ извѣстныхъ мнѣ руководствахъ по объемному анализу я не нашелъ никакихъ указаній на способъ, который допускалъ бы прямое и точное [1]) опредѣленіе галоидныхъ соединеній никкеля и кобальта, а также титрованіе серебра въ присутствіи солей этихъ металловъ, то я считаю нелишнимъ описать употребляемый мною пріемъ, расширяющій область примѣненія метода Фольгарда и на вышеуказанныя условія [2]).

Пріемъ основанъ на нейтрализаціи цвѣта никкелевыхъ и кобальтовыхъ солей при смѣшеніи ихъ растворовъ въ соотвѣтствующихъ

---

[1]) Способъ, указанный у Классена (Ausgewählte Methoden der analyt. Chemie B. A. 1, S. 10), я не могу признать удовлетворительнымъ.

[2]) Основная идея этого пріема ведетъ свое начало отъ лаборанта этой лабораторіи, покойнаго Ф. А. Фолькмана.

количествахъ. Сначала мы разсмотримъ измѣненія цвѣта, происходящія въ сравнительно крѣпкихъ растворахъ.

Какъ извѣстно, красный цвѣтъ растворовъ солей кобальта и зеленый цвѣтъ солей никкеля суть цвѣта дополнительные. При постепенномъ прибавленіи, напр., раствора хлористаго никкеля къ раствору хлористаго кобальта средней концентраціи получается, наконецъ, жидкость дымчатаго цвѣта, прозрачная въ тонкихъ сояхъ, и непрозрачная въ толстыхъ. Дымчатый (т. е. черный въ малой степени) цвѣтъ раствора и его непрозрачность въ толстыхъ слояхъ очевидно легко объясняются тѣмъ, что та часть лучей спектра, которая пропускается растворомъ кобальта, не пропускается растворомъ никеля, и наоборотъ. Полученная жидкость при быстромъ сгущеніи въ небольшомъ количествѣ свободнымъ испареніемъ или въ эксикаторѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ становится зелено-синяго цвѣта, съ оттѣнками разной интенсивности, и выдѣляетъ слабо желтоватые (безцвѣтные ?!) кристаллы, иризирующіе въ поляризованномъ свѣтѣ. Жидкость дымчатаго цвѣта въ проходящемъ свѣтѣ отъ лампы принимаетъ грязно-зеленоватый оттѣнокъ. Смоченная ею бумага по высыханіи становится синяго цвѣта, чѣмъ обнаруживаются свойства кобальтовой соли. При нагрѣваніи жидкости при нѣкоторой температурѣ (въ моихъ опытахъ съ растворами средней, но неопредѣленной концентраціи при 27,6°—27,8°) происходитъ перемѣна пепельнаго, дымчатаго цвѣта въ сине-зеленый. Такимъ образомъ, эффектъ нагрѣванія дымчатаго раствора и выпариванія его одинаковы, что указываетъ на то, что измѣненіе цвѣта происходитъ вслѣдствіе образованія какого то гидрата хлористаго кобальта, существующаго лишь въ извѣстныхъ предѣлахъ температуры и концентраціи. То же измѣненіе цвѣта наступаетъ и при выпариваніи жидкости при 100°, причемъ появленію сине-зеленаго цвѣта предшествуетъ красноватый оттѣнокъ жидкости. При выпариваніи раствора получается масса, краснѣющая при прибавленіи воды и дающая зеленый растворъ.

Выше мы указали, что небольшое количество пепельной жидкости при быстромъ испареніи выдѣляетъ безцвѣтные или слабо желтоватые кристаллы. При кристаллизаціи въ обычныхъ размѣрахъ выдѣляется изоморфная смѣсь той и другой соли — красновато буроватые кристаллы грязнаго оттѣнка [1]).

[1]) Указанныя измѣненія цвѣта при нагрѣваніи и т. д. относятся къ смѣси хлористыхъ никкеля и кобальта, цвѣтовая же нейтрализація наблюдается у всѣхъ солей, независимо отъ кислотныхъ радикаловъ.

Опредѣленіе хлора въ этихъ кристаллахъ, дающихъ при раствореніи навѣски въ достаточно большомъ количествѣ воды почти безцвѣтный растворъ, дало слѣдующіе результаты при титрованіи по способу Фольгарда при употребленіи раствора серебра, содержащаго $^1/_{100}$ $AgNO_3$ въ 98,24 к. с.

1) 0,2961 потреб. 24,34 к. с. $AgNO_3$, что отвѣчаетъ 29,67% Cl.
2) 0,2365 » 19,48 » » » » 29,73% »

Сред. 29,70% Cl.

Отсюда слѣдуетъ, что данные кристаллы представляютъ изоморфную смѣсь шестиводныхъ гидратовъ хлористаго никкеля и кобальта и, судя по цвѣту, съ преобладаніемъ послѣдняго. Теорія для указанныхъ гидратовъ требуетъ:

Для $CoCl_2.6H_2O$ 29,78% Cl.
» $NiCl_2.6H_2O$ 29,84% Cl.

Обращаюсь теперь къ слабымъ растворамъ. Здѣсь нейтрализація цвѣта одной соли прибавленіемъ по каплямъ раствора другой приводитъ къ полученію безцвѣтнаго или слегка пепельнаго раствора, независимо отъ качества кислотнаго радикала.

Отсюда пріемъ титрованія галоидныхъ никкеля и кобальта или серебряныхъ солей въ присутствіи указанныхъ металловъ въ растворѣ вытекаетъ самъ собою. Зеленый или розовый цвѣтъ титруемой жидкости нейтрализуется соотвѣтственно прибавленіемъ по каплямъ азотнокобальтовой или азотнониккелевой соли, свободной отъ хлора, въ чемъ необходимо предварительно убѣдиться реакціей съ азотнокислымъ серебромъ. Если навѣска невелика, то жидкость получается безцвѣтной; при бо́льшихъ навѣскахъ, напр., при раствореніи 0,4—0,5 гр. $NiCl_2.6H_2O$ или $CoCl_2.6H_2O$ въ 250 к. с. воды наблюдаютъ нѣкоторую слабую дымчатость, что, однако, нисколько не мѣшаетъ подмѣчанію конца реакціи. Въ остальномъ титрованіе ведутъ, какъ обыкновенно.

Чтобы показать примѣнимость даннаго мною метода цвѣтовой нейтрализаціи галоидныхъ соединеній никкеля и кобальта, я привожу ниже анализы этихъ солей, для которыхъ я пользовался продажными химически чистыми препаратами (не перекристаллизованными!) $CoCl_2.6H_2O$ (отъ Кальбаума) и $NiCl_2.6H_2O$ (отъ Шухардта, Co-frei).

Въ обоихъ случаяхъ я пользовался при анализѣ растворомъ азотнокислаго серебра, содержащимъ $^1/_{100}$ $AgNO_3$ въ 99,4 к. с.

Анализъ шестиводнаго хлористаго кобальта:

3. 0,2723	потреб.	22,64	к. с.	$AgNO_3$,	что	отвѣч.	29,66% Cl.
4. 0,4264	»	35,25	»	»	»	»	29,49% »
						средн.	29,58% Cl.
						теор.	29,78% Cl.
						разн.	— 0,20% Cl.

Анализъ шестиводнаго хлористаго никкеля:

5. 0,5338	потреб.	44,28	к. с.	$AgNO_3$,	что	отвѣч.	29,59% Cl.
6. 0,4113	»	34,08	»	»	»	»	29,55% »
						средн.	29,57% Cl.
						теор.	29,84% »
						разн	— 0,27% »

Чтобы показать возможность опредѣленія серебра въ присутствіи сравнительно большихъ количествъ никкелевыхъ и кобальтовыхъ солей, производился анализъ чистой серебряной проволоки, при чемъ послѣдняя растворялась въ крѣпкой азотной кислотѣ, а полученный растворъ, по разбавленіи водой, кипятился для удаленія азотистой кислоты, послѣ чего прибавлялось извѣстное количество кобальтовой или никкелевой соли. Окрашенная жидкость разводилась до 200 к. с. (приблиз.), и обезцвѣчивалась затѣмъ осторожнымъ прибавленіемъ раствора соотвѣтствующей другой соли, которая, конечно, должна быть вполнѣ свободна отъ хлора. Для титрованія примѣнялся растворъ роданистаго калія, содержащій 0,01 нормальнаго вѣса KCNS въ 100,6 к. с.

Въ слѣдующихъ примѣрахъ (7-омъ и 8-омъ) въ первомъ случаѣ прибавлялось къ раствору навѣски серебра 1,1 гр. азотнокислаго никкеля, во второмъ 0,7 гр. уксуснокислаго никкеля.

7. 0,2687	Ag.	потреб.	25,06	к. с.	KCNS,	что	отвѣч.	100,6% Ag.
8. 0,3367	»	»	31,38	»	»	»	»	99,99% Ag.
							средн.	100,02% Ag.

Въ 9-мъ и 10-мъ примѣрѣ прибавлялось 0,5 и 0,8 гр. уксуснокислаго кобальта.

9. 0,2744	Ag.	потреб.	25,55	к. с.	KCNS,	что	отвѣч.	99,90%
10. 0,2749	»	»	25,66	»	»	»	»	100,10%
							среднее	100,00%

Работа выполнена въ лабораторіи неорганической химіи проф. Ф. М. Флавицкаго.

Полученъ 105-й и 106-й протоколы Отдѣленія Химіи Императорскаго Общества Любителей Естествознанія, Антропологіи и Этнографіи. Протоколы содержатъ сообщенія Вл. В. Марковникова, И. В. Егорова, А. П. Сабанѣева, Е. М. Раковскаго и Ф. В. Васмуса.

Приложенія къ протоколу № 5.

Протоколъ засѣданія Общаго Совѣта Русскаго Физико-Химическаго Общества 14-го мая 1903 г.

Присутствуютъ: В. А. Булгаковъ, Е. В. Биронъ, Н. Г. Егоровъ, Н. С. Курнаковъ, В. Е. Тищенко, А. Е. Фаворскій.

Предсѣдательствуетъ Н. Г. Егоровъ.

Дѣлопроизводитель Отдѣленія Химіи докладываетъ, что въ виду исполняющагося 17-го сего мая пятидесятилѣтія ученой дѣятельности предсѣдателя Отдѣленія и президента Общества Николая Николаевича Бекетова, Отдѣленіе Химіи въ засѣданіи 8-го мая, на основаніи § 7 устава Общества, постановило: внести въ общій Совѣтъ Физико-Химическаго Общества предложеніе объ избраніи Н. Н. Бекетова почетнымъ членомъ Общества.

Н. Г. Егоровъ сообщаетъ, что въ засѣданіи Отдѣленія Физики 13-го мая единогласно выражено желаніе объ избраніи Н. Н. Бекетова въ почетные члены Общества и постановлено: просить предсѣдателя Отдѣленія внести это предложеніе на заключеніе Общаго Совѣта.

Высоко цѣня научные труды Н. Н. Бекетова и его рѣдкія личныя качества, Совѣтъ единогласно постановилъ: представить предложенія Отдѣленій на утвержденіе Общаго Собранія Русскаго Физико-Химическаго Общества.

Предсѣдатель *Н. Егоровъ.* Члены: *Н. Булгаковъ*, *Ал. Фаворскій*, *Н. Курнаковъ*, *Е. Биронъ.* Дѣлопроизводитель *В. Тищенко.*

Въ отвѣтъ на телеграмму, посланную въ Манчестеръ Литературно-философскому Обществу получено слѣдующее письмо на имя почетнаго президента Общества Д. И. Менделѣева:

Professor D. Mendeléeff, President de la Société physico-chimique, St.-Petersburg.

The President of the Manchester Literary and Philosophical Society return their thanks to Professor Mendeléeff and the Physico-chemical Society of St.-Petersburg for their telegram of congratulation on the Centenary of Dalton.

They look upon it as a mark of kindly interest in a discovery which, originating in Manchester, has benefited the world of science.

W. B. Dawkins President, Francis Jones, Charles St. Lees. Hon. Secs.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

Изъ химической лабораторіи Михайловской Артиллерійской Академіи.

Пирогенетическія контактныя реакціи съ органическими веществами.

Статья IV.

Вл. Ипатьева.

Новый способъ полученія этиленовыхъ углеводородовъ.

Въ предшествовавшихъ работахъ [1]) мною было показано, что пары алкоголей, пропущенные черезъ стеклянную трубку, въ которой были положены куски разбитаго графитоваго тигля, при температурѣ 500°—600°, разлагаются почти исключительно на этиленовый углеводородъ и воду:

$$C_nH_{2n+1}OH = H_2O + C_nH_{2n}$$

при чемъ графитовая масса остается безъ видимыхъ измѣненій и можетъ служить для большого числа опытовъ.

Для выясненія, какая составная часть графитовой массы является катализаторомъ этиленнаго разложенія спиртовъ, было изучено отношеніе паровъ различныхъ спиртовъ къ графиту, къ кремнезему и глинозему.

При пропусканіи паровъ этиловаго спирта черезъ трубку, наполненную порошкомъ графита, при 600° происходитъ ничтожное разложеніе алкоголя. Точно также, опыты показали, что порошкообразный кремнеземъ не является катализаторомъ для алкоголей.

Такъ въ опытѣ 47-мъ при пропусканіи 150 гр. этиловаго спирта въ теченіе часа при 600°—650° черезъ стеклянную трубку съ кремнеземомъ получились: ничтожное количество уксуснаго алдегида

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 34, стр. 315.

(около 0,5 гр.) и небольшое количество газовъ; 140 гр. спирта остались неразложенными.

При пропусканіи же этиловаго спирта и другихъ спиртовъ черезъ стеклянную трубку, въ которую былъ положенъ чистый глиноземъ, происходитъ энергичное разложеніе, ниже 400°, алкоголей на воду и этиленовый углеводородъ; выбирая подходящую температуру и надлежащее время для прохожденія паровъ спирта черезъ нагрѣтую трубку, можно достигнуть очень большого предѣла разложенія алкоголей и получать этиленовые углеводороды въ большихъ количествахъ.

Въ настоящее время пирогенетическія контактныя реакціи съ органическими веществами производятся въ особой проектированной мною газовой печи, представляющей изъ себя воздушную баню, которая можетъ быть нагрѣваема отъ 200° до 700° и въ которой, благодаря устройству стѣнокъ и азбестовыхъ футляровъ, температура можетъ быть регулирована въ очень узкихъ предѣлахъ—около 5° въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ. Температура въ этой печи до 550° можетъ измѣряться ртутнымъ термометромъ, а болѣе высокая посредствомъ пирометра Лешателье, который привязывается проволокой къ трубкѣ, помѣщаемой внутри печи. Въ такой печи трубка нагрѣвается одинаково со всѣхъ сторонъ, чего конечно никогда нельзя достигнуть въ обыкновенной газовой печи для органическаго анализа.

Кромѣ того, ранѣе мною произведенные опыты показали, что въ мѣдной трубкѣ разложеніе этиловаго спирта происходитъ только при высокой температурѣ, почти одинаковой съ температурой разложенія алкоголей въ стеклянной трубкѣ, и, слѣдовательно, металлическая мѣдь не является катализаторомъ разложенія спиртовъ. Поэтому большинство опытовъ разложенія спиртовъ, подъ вліяніемъ глинозема производилось въ мѣдной трубкѣ, концы которой соединялись съ остальными частями прибора большею частью помощью корковыхъ пробокъ. Для того, чтобы послѣднія не горѣли, концы мѣдной трубки были охлаждаемы свинцовой трубкой, по которой все время протекала холодная вода. Снаряженная такимъ образомъ мѣдная трубка вполнѣ замѣняетъ стеклянную, которая можетъ служить только очень ограниченное число разъ.

Мы опишемъ сначала опыты разложенія этиловаго абсолютнаго спирта въ стеклянной, платиновой и мѣдныхъ трубкахъ, а уже потомъ приведемъ опыты его разложенія въ присутствіи катализатора глинозема.

Этиловый спиртъ.

Нѣкоторые опыты разложенія этиловаго спирта въ стеклянной и платиновой трубкахъ были уже описаны ранѣе. Здѣсь же приводятся тѣ опыты, которые были произведены съ большею тщательностью и при точно измѣренной температурѣ съ цѣлью выясненія различныхъ условій этого разложенія.

Здѣсь слѣдуетъ также замѣтить, что въ появившейся недавно работѣ Сабатье и Сандерена [1]) не совсѣмъ правильно авторами приписывается Бертело то, что онъ впервые установилъ двойное разложеніе спирта *только подъ вліяніемъ жара* на алдегидъ и водородъ, и этиленъ и воду. Бертело [2]) пропускалъ пары спирта черезъ фарфоровую трубку, наполненную пемзой, которая можетъ являться агентомъ контакта и рѣзко измѣнять ходъ разложенія спирта (напр., въ присутствіи пемзы всегда образуется уголь). Изъ продуктовъ реакціи онъ получилъ ничтожное количество алдегида и ничтожное количество водорода и по этимъ продуктамъ нельзя было утверждать, что въ этихъ условіяхъ идетъ алдегидное разложеніе спирта; ничтожныхъ слѣдовъ воздуха достаточно для того, чтобы образовался изъ спирта алдегидъ при возвышенной температурѣ. Что же касается образованія алдегида и этилена при разложеніи спирта, то это было извѣстно ранѣе Бертело, а именно, у Деймана, Сосюра и Магнуса и въ химіи Гмелина [3]) мы видимъ попытки написать уравненія разложенія алкоголей при высокой температурѣ, при чемъ, конечно, не обращается никакого вниманія на присутствіе катализаторовъ.

Когда мнѣ впервые удалось пропустить при высокой температурѣ выше 700° этиловый спиртъ черезъ стеклянную трубку, то только тогда выяснилось, что этиловый спиртъ можетъ разлагаться двояко: на алдегидъ и водородъ и на этиленъ и воду, при чемъ въ трубкѣ, не смотря на такую высокую температуру, не образовалось и слѣдовъ угля; послѣднее очень важно, потому что въ противномъ случаѣ нельзя было бы говорить объ двоякомъ разложеніи спирта только подъ вліяніемъ жара; въ этихъ опытахъ впервые сдѣлана попытка количественно [4]) установить разложеніе этиловаго спирта.

---

[1]) Comptes Rendus, 136, 738.

[2]) Les Carbures d'hydrogène *1851—1901*, 2. Изданіе *1901* г. стр. 202.

[3]) Handbuch der Organ. Chemie, Gmelin, IV изданіе *1848*, стр. 551.

[4]) Ипатьевъ. Ж. Р. Х. О. 33, 632.

*

Въ 197-омъ опытѣ этиловый спиртъ пропускался черезъ стеклянную трубку при темп. 610°—630°. Воздухъ въ приборѣ былъ выкачанъ и замѣненъ азотомъ. Въ теченіе 1 ч. 10 мин. разложились изъ 100 гр. 10 гр. спирта, при чемъ получилось около 0,75 гр. этилена и около 9 гр. алдегида, изъ которыхъ 8 гр. алдегида разложились на окись углерода и метанъ. Газовъ получено 7 литровъ. Анализъ газовъ далъ слѣдующіе результаты:

C_nH_{2n}	CO	H_2	CH_4
9%	21,3%	46,5%	23,4%

Разложеніе этиловаго спирта при 600° только что начинается и при 500°—520° этиловый спиртъ перегоняется черезъ стеклянную трубку безъ разложенія.

198-й опытъ. Этиловый спиртъ при пропусканіи черезъ мѣдную трубку при 500°—510° совершенно не разлагается. Замѣчено только образованіе слѣдовъ алдегида и ничтожное выдѣленіе газовъ въ началѣ разложенія. Сабатье и Сандеренъ въ своей послѣдней работѣ «О каталитическомъ разложеніи этиловаго спирта раздробленными металлами» получили данныя, которыя находятся въ согласіи съ тѣмъ, что мною было уже опубликовано [1]) въ одной изъ предыдущихъ работъ. Разница въ нашихъ опытахъ заключается только въ томъ, что металлъ въ мелко раздробленномъ состояніи у меня получался изъ его окисла при пропусканіи черезъ послѣдній паровъ этиловаго спирта. Продукты разложенія этиловаго спирта въ самомъ началѣ разложенія возстанавливаютъ нацѣло окиселъ въ металлъ, который и является въ мелко раздробленномъ состояніи и при такомъ условіи является сильнымъ катализаторомъ. Такъ было показано, что мелко раздробленное олово даетъ каталитическое разложеніе этиловаго спирта.

Мѣдь металлическая не является катализаторомъ, но если пропустить пары спирта черезъ окись мѣди (опытъ 42-й), то происходитъ быстрое ея возстановленіе и идетъ каталитическое алдегидное разложеніе спирта на счетъ мелко раздробленной мѣди, при чемъ изъ 146 гр. пропущеннаго спирта въ теченіе 50 минутъ при 620° получилось 15 гр. алдегида. Въ трубкѣ получается мелко раздробленная мѣдь темнокраснаго цвѣта.

Точно такіе же опыты были сдѣланы съ окисью свинца, опытъ 43-й, и окисью никкеля, опытъ, 77-й. Послѣдніе опыты не были опубликованы только потому, что хотѣлось вполнѣ изучить ихъ

---

[1]) Ипатьевъ. Ж. Р. Х. О. 34, 182.

съ количественной стороны, что и будетъ сдѣлано въ скоромъ времени.

Что касается разложенія этиловаго спирта при пропусканіи черезъ *платиновую трубку*, то произведенный 195-й опытъ дополняетъ уже ранѣе сообщенные опыты тѣмъ, что разложеніе происходило медленно и при болѣе низкой температурѣ. Разложеніе спирта въ платиновой трубкѣ начинается около 540°. 100 гр. этиловаго спирта были пропущены черезъ платиновую трубку при 610°—630° въ теченіе 1 часа. Разложились 23 гр. спирта, при чемъ 6 гр. спирта разложились на этиленъ и воду, а 17 гр. спирта разложились на алдегидъ и водородъ; алдегида получено около 3 гр., а остальное количество 14 гр. алдегида разложились на CO и CH_4. Газовъ получено 24 литра. Анализъ газовъ далъ слѣдующіе результаты:

C_nH_{2n}	CO	H_2	CH_4
1,4%	24,5%	60,1%	13,7%

Въ платиновой трубкѣ всегда получается ничтожное количество угля. Этотъ опытъ несомнѣнно показываетъ, что платина является катализаторомъ разложенія этиловаго спирта, такъ какъ при одниxъ и тѣхъ же условіяхъ здѣсь происходитъ въ 3 раза большее разложеніе спирта, чѣмъ въ стеклянной трубкѣ.

Если въ стеклянную или мѣдную трубку положить прокаленный чистый *глиноземъ*, то происходитъ разложеніе этиловаго спирта на этиленъ и воду начиная съ 350°. Для того, чтобы показать, что этиленовое разложеніе спирта не сопровождается алдегиднымъ, изъ прибора былъ выкачанъ воздухъ и наполненъ сухимъ угольнымъ ангидридомъ, при чемъ былъ сдѣланъ контрольный опытъ, свидѣтельствующій, что въ приборѣ находится только углекислота.

200-й опытъ. Въ стеклянную трубку было положено 12 гр. глинозема и при 380° въ теченіе 1 часа пропущено 100 гр. этиловаго спирта. Получилось 24 литра газа, анализъ котораго показалъ, что онъ состоитъ изъ 97,7% этилена.

Газъ былъ пропущенъ въ бромъ и было получено 181 гр. бромистаго этилена, который весь кипѣлъ 130°—131°; въ перегонной колбѣ остались десятыя доли грамма тетрабромида дивинила.

Жидкость, собравшаяся въ пріемникѣ, и состоящая изъ воды и неразложеннаго спирта не давала алдегидной реакціи съ свѣжеосажденной окисью серебра, что указывало на отсутствіе образованія алдегида при разложеніи спирта. Если не принять мѣръ къ устраненію воздуха изъ прибора, то всегда получаются слѣды алдегида

при пропусканіи паровъ спирта черезъ нагрѣтую трубку съ глиноземомъ.

Въ заключеніе описанія опытовъ разложенія этиловаго спирта, приведемъ опытъ разложенія абсолютнаго алкоголя въ стеклянной трубкѣ, въ присутствіи металлическаго цинка, сдѣланнаго съ цѣлью узнать возможно низкую температуру, при которой идетъ алдегидное разложеніе алкоголя.

Въ опытѣ 203-мъ этиловый абсолютный спиртъ былъ пропущенъ черезъ стеклянную трубку, въ которой положено 149 гр. металлическаго цинка. При температурѣ 450° еще не происходитъ разложенія этиловаго спирта; оно начинается только около 520°. Опытъ разложенія былъ сдѣланъ при 540°—550°, при чемъ въ теченіе 1 часа изъ 97 гр. спирта разложилось около 19 гр., почти исключительно на алдегидъ и водородъ, такъ какъ было получено 17 гр. алдегида и $^1/_2$ гр. этилена. Газовъ получено 11 литровъ и составъ ихъ слѣдующій:

C_nH_{2n}	H_2	CO	CH_4
4,4%	92,6%	0,9%	1,9%

Цинкъ въ трубкѣ покрылся бѣловатымъ налетомъ. Образованіе небольшого количества этилена можетъ быть приписано или этиленному разложенію самого спирта подъ вліяніемъ катализатора цинка, или вѣрнѣе каталитическому дѣйствію образующейся окиси цинка; послѣднее предположеніе заслуживаетъ большаго вниманія потому, что сдѣланные мною [1]) опыты каталитическаго разложенія этиловаго спирта въ присутствіи окиси цинка показываютъ, что хотя въ его присутствіи и идетъ, главнымъ образомъ, алдегидное разложеніе, но оно сопровождается также и этиленовымъ разложеніемъ спирта, такъ какъ этилена получаются уже замѣтныя количества. При обсужденіи совершающихся каталитическихъ реакцій также не слѣдуетъ забывать, что и самъ алдегидъ при своемъ разложеніи, кромѣ окиси углерода и метана, даетъ также непредѣльные углеводороды [2]).

Сабатье и Сандеренъ [3]), разбирая предложенныя мною гипотезы относительно каталитическаго разложенія алкоголей въ присутствіи различныхъ катализаторовъ, находятъ, что первая моя гипотеза, допускающая образованіе промежуточныхъ окисловъ металловъ, не

---

[1]) Ипатьевъ. Ж. Р. Х. О. **34**, 182.

[2]) Тищенко. Диссертація. О дѣйствіи амальгамы алюминія на алкоголи.

[3]) Comptes Rendus. 136, стр. 738.

можетъ быть оправдываема, потому что при разложенiи спиртовъ мелко раздробленными металлами не происходитъ образованiя этилена. Но не надо забывать, что для того, чтобы пошло алдегидное разложенiе спирта, нужно такое минимальное количество окиси металла, и слѣдовательно такое минимальное разложенiе на этиленъ и воду, что никакимъ газовымъ анализомъ нельзя будетъ обнаружить присутствiе этилена; наконецъ быть можетъ и вовсе не потребуется этиленоваго разложенiя спирта, а окись металла можетъ образоваться на счетъ влажности, которая всегда находится въ спиртѣ, избавиться отъ которой представляется чрезвычайно трудной задачей. Я не считаю этиленовое разложенiе алкоголей нормальной реакцiей; опыты показываютъ, что ходъ реакцiи зависитъ всецѣло отъ катализаторовъ и если пришлось упомянуть объ этиленномъ разложенiи спирта при алдегидномъ распадѣ алкоголей, то только для того, чтобы объяснить возникновенiе послѣдняго разложенiя въ присутствiи металловъ, способныхъ разлагать воду.

Что же касается другой гипотезы, которую хотятъ провести Сабатье и Сандеренъ, состоящую въ образованiи промежуточныхъ не стойкихъ водородистыхъ соединенiй металловъ, то она была мною высказана въ той же статьѣ и, по моему мнѣнiю, она заслуживаетъ вниманiя, хотя есть и нѣкоторыя данныя, которыя не находятся съ ней въ согласiи, хотя бы образованiе изъ алкоголей алдегидовъ при контактѣ ихъ съ такими окисями, которыя не возстанавливаются до металла. Въ настоящее время вопросъ о катализѣ въ гетерогенной средѣ органическихъ веществъ такъ новъ и такъ еще мало разработанъ, что говорить о томъ, какая гипотеза наиболѣе заслуживаетъ довѣрiя, еще преждевременно.

Интереснымъ для выясненiя характера дѣйствiя катализаторовъ представляется тотъ фактъ, что при разложенiи этиловаго спирта въ присутствiи глинозема не образуется алдегиднаго разложенiя. Этотъ опытъ во первыхъ показываетъ, что катализаторъ можетъ вызывать специфическое разложенiе органическаго вещества, которое безъ участiя катализатора можетъ распадаться подъ влiянiемъ только нагрѣванiя на различныя манеры. Кромѣ того, если стать на точку зрѣнiя В. Оствальда [1]), что катализаторъ есть всякое вещество, которое, не входя въ конечный продуктъ химической реакцiи, измѣняетъ ея скорость, то представляется непонятнымъ, по-

---

[1]) Оствальдъ. Катализъ. Рѣчь, произнесенная на съѣздѣ естествоиспытателей въ Гамбургѣ. *1901 г.*

чему въ присутствіи катализатора глинозема совершенно исчезаетъ алдегидное разложеніе спирта; согласно этому опредѣленію катализатора, необходимо должно было совершаться, хотя бы и съ малой скоростью, разложеніе спирта на алдегидъ и водородъ.

Въ опредѣленіе понятія катализатора необходимо должна быть введена также и температура, такъ какъ ниже извѣстной температуры никакое разложеніе и въ присутствіи катализатора совершенно не происходитъ, конечно если имѣть въ виду конечное время.

Вообще въ настоящее время въ явленіи катализа, характеризующемся пока только тѣмъ, что оно совершается подъ вліяніемъ веществъ, которыя на основаніи нашихъ измѣрительныхъ физико-химическихъ методовъ не претерпѣваютъ измѣненій, слѣдуетъ видѣть явленія *химизма* и на катализаторы смотрѣть, какъ на трансформаторы, превращающіе ту или другую форму энергіи въ химическую энергію, напряженіе которой и обусловливаетъ то или другое измѣненіе системы. Такой взглядъ на явленіе катализа не долженъ быть безплоднымъ для дальнѣйшаго развитія этой интереснѣйшей области химическихъ превращеній, потому что ключъ къ пониманію этихъ явленій все таки должно искать въ химическихъ свойствахъ катализатора и его воздѣйствіи на катализируемое вещество. Напряженіе химической энергіи катализатора при извѣстныхъ условіяхъ можетъ быть очень мало, катализаторъ можетъ быть инертнымъ веществомъ; но если его привести въ соприкосновеніе съ изслѣдуемымъ веществомъ, то при извѣстныхъ условіяхъ давленія и температуры, при затратѣ извѣстнаго количества другой энергіи, можно при посредствѣ его вызвать сильную химическую реакцію. Что будетъ измѣняться скорость химическихъ реакцій въ присутствіи катализаторовъ, то это не подлежитъ никакому сомнѣнію, но только на изученіе скорости реакцій въ присутствіи катализаторовъ слѣдуетъ смотрѣть какъ на средство открыть явленіе катализа въ данной системѣ и измѣрить напряженіе химической энергіи; но одно изученіе скорости каталитическихъ реакцій врядъ ли подвинетъ насъ къ пониманію этой таинственной области химическихъ превращеній, повсюду вокругъ насъ совершаемыхъ.

Пропиловые спирты.

Нормальный пропиловый спиртъ, при прохожденіи черезъ мѣдную трубку, содержащую глиноземъ, при 500° разлагается на пропиленъ и воду. Получающійся пропиленъ отличается чистотою и

этотъ способъ можно съ удобствомъ рекомендовать для добыванія въ большихъ количествахъ пропилена.

Изопропиловый спиртъ, при прохожденіи черезъ мѣдную трубку, въ которой былъ положенъ глиноземъ, уже при 360° разлагается на пропиленъ и воду. Въ теченіе 30 минутъ было пропущено черезъ трубку 58 гр. спирта. Получено 15 литровъ газа, который состоялъ изъ 96% пропилена и 4% водорода и предѣльныхъ углеводородовъ. При пропусканіи этого газа въ бромъ былъ полученъ бромистый пропиленъ, кипѣвшій 140°—142° безъ остатка.

Бутиловые спирты.

При пропусканіи паровъ изобутиловаго спирта съ т. к. 107°—108° черезъ мѣдную или стеклянную трубку, содержащую глиноземъ, происходитъ каталитическое разложеніе на воду и на изобутиленъ при 500°. Изслѣдованіе показало, что получаемый изобутиленъ отличается однородностью и потому онъ можетъ быть съ удобствомъ добываемъ по этому способу въ большихъ количествахъ.

Въ описанныхъ ранѣе опытахъ [1]) контактнаго разложенія изобутиловаго спирта въ стеклянныхъ трубкахъ въ присутствіи массы графитовыхъ тиглей, было сообщено, что получаемый изобутиленъ былъ неоднороденъ и тогда же была высказана гипотеза о причинѣ его неоднородности.

Но произведенные опыты, относительно порядка присоединенія бромистаго водорода въ уксуснокисломъ растворѣ къ завѣдомо однородному изобутилену, показали, что по полученному бромюру нельзя судить объ однородности исходнаго углеводорода, потому что къ изобутилену бромистый водородъ, въ присутствіи уксусной кислоты, присоединяется по двумъ направленіямъ съ образованіемъ двухъ продуктовъ:

$$\text{I) } \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CBr - CH_3 \quad \text{и} \quad \text{II) } \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CH_2Br$$

I третичнаго бромистаго изобутила, растворимаго въ водѣ и II первичнаго бромистаго изобутила, нерастворимаго въ водѣ. Полученіе нерастворимаго въ водѣ бромюра, при присоединеніи бромистаго водорода въ уксуснокисломъ растворѣ къ изобутилену, полученному контактнымъ способомъ, было объяснено нахожденіемъ въ

---

[1]) Ипатьевъ. Ж. Р. Х. О. 34, 315.

послѣднемъ его изомеровъ псевдобутилена (β-бутилена) и α-бутилена.

Поэтому, чтобы выяснить вопросъ объ однородности изобутилена, получаемаго контактнымъ разложеніемъ изобутиловаго спирта въ присутствіи графитовой массы и глинозема, было изучено его отношеніе къ воднымъ галоидоводороднымъ кислотамъ.

139-й опытъ. Изобутиловый спиртъ (195 гр.) пропущенъ при 480°—500° черезъ стеклянную трубку съ графитовой массой. Получено 27 литровъ газа, который состоялъ изъ 98,4% бутилена. 10 литровъ бутилена были пропущены черезъ водный растворъ іодистоводородной кислоты 1,96; поглотилось 9 литровъ и получено 42 гр. іодюра (не поглотившійся газъ состоялъ изъ: 89% бутилена и 11% водорода и предѣльныхъ углеводородовъ; этотъ газъ съ хлористымъ нитрозиломъ далъ массу кристалловъ нитрозохлорида изобутилена). Полученный іодюръ кипѣлъ 97°—100° и, при нагрѣваніи съ двойнымъ количествомъ воды, растворился безъ остатка съ образованіемъ изобутилена и триметилкарбинола. 10 литровъ этого же бутилена были пропущены въ насыщенный, при 0°, водный растворъ бромистаго водорода; получилось 39 гр. бромюра, который кипѣлъ 72°—75° и весь растворился при нагрѣваніи съ водой.

140-й опытъ. 188 гр. изобутиловаго спирта, при пропусканіи черезъ стеклянную трубку съ графитовой массой, при 520°—540° въ теченіе 40 минутъ дали 30 литровъ газа, который содержалъ 97% бутилена.

11 литровъ этого бутилена было сгущено надъ сѣрной кислотой (1 в. ч. воды на 3 в. ч. H_2SO_4); послѣ 3—4 часовъ взбалтыванія и стоянія въ теченіе половины сутокъ было замѣчено полное его раствореніе въ сѣрной кислотѣ.

144-й опытъ. 355 гр. изобутиловаго спирта было пропущено черезъ мѣдную трубку, въ которой былъ положенъ прокаленный глиноземъ при 500°—520° въ теченіе 1 ч. 45 мин. Получено 77 литровъ газа. Анализъ показалъ, что газъ содержитъ 98,4% бутилена.

Часть бутилена была сгущена въ жидкость, которая кипѣла при 5°.

Часть бутилена была пропущена въ уксуснокислый растворъ іодистаго водорода, содержащій около 60% іодистаго водорода. Изслѣдованія Ипатьева и Деханова показали, что іодистый водородъ въ уксуснокисломъ растворѣ присоединяется къ завѣдомо од-

народному изобутилену совершенно правильно. Отъ присоединенія къ бутилену, полученному контактнымъ способомъ, іодистаго водорода въ уксуснокисломъ растворѣ получается іодюръ съ очень хорошимъ выходомъ (около 90%), который кипитъ 97°—100° и весь растворяется въ водѣ при нагрѣваніи въ колбѣ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ.

5 литровъ бутилена было сгущено надъ сѣрной кислотой, содержащей 1 в. ч. H_2O и 2 в. ч. H_2SO_4; послѣ взбалтыванія, въ теченіе двухъ часовъ, весь бутиленъ растворился съ образованіемъ триметилкарбинола.

5 литровъ бутилена было сгущено надъ сѣрной кислотой, содержащей 1 в. ч. H_2O и 1 в. ч. H_2SO_4; при взбалтываніи и при нагрѣваніи [1]) до 30°—40° въ теченіе $^1/_2$ часа весь бутиленъ растворился съ образованіемъ третичнаго спирта.

Всѣ произведенные опыты съ несомнѣнностью устанавливаютъ, что получаемый по контактному способу бутиленъ изъ изобутиловаго спирта представляетъ однородный изобутиленъ, и, слѣдовательно, отнятіе воды отъ изобутиловаго спирта идетъ только по одному направленію:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CH_2OH = H_2O + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C=CH_2$$

Во всѣхъ этихъ опытахъ образуются только слѣды алдегида, которые можно открыть только посредствомъ возстановленія окиси серебра и образованіе алдегида слѣдуетъ приписать окислительному дѣйствію воздуха въ первые моменты опыта, который былъ въ приборѣ.

Нормальный бутиловый спиртъ (опыты 147-й и 148-й) отъ Кальбаума при дѣйствіи глинозема также подвергается каталитическому разложенію на бутиленъ и воду, при 500°—520°. Но изслѣдованіе этого бутилена показало, что онъ состоитъ, главнымъ образомъ, изъ изобутилена, а нормальнаго бутилена въ немъ находится около 25%—30%. Причина неоднородности бутилена заключается въ томъ, что исходный нормальный бутиловый спиртъ отъ Кальбаума содержитъ много изобутиловаго спирта, такъ какъ приготовленный изъ вышеописаннаго спирта іодюръ (опытъ 173-й) посредствомъ іода и фосфора содержитъ большее количество третичнаго іодюра.

---

[1]) Шешуковъ. Berl. Ber. 19, 545.

Амиловые спирты.

Наибольшее количество опытовъ контактнаго разложенія было сдѣлано съ амиловымъ спиртомъ броженія съ т. к. 130°—131°. Катализаторомъ являлся прокаленный глиноземъ; изоамиловый спиртъ разлагается на амиленъ и воду и это разложеніе начинается уже при 350°. Чтобы показать, что мѣдная трубка и только порошкообразное состояніе твердаго тѣла, положеннаго въ трубку, не вызываютъ явленіе катализа, приведу опытъ 187-й, въ которомъ 200 гр. изоамиловаго спирта чрезвычайно медленно, въ теченіе двухъ часовъ, пропускались черезъ мѣдную трубку, въ которой былъ положенъ прокаленный осажденный кремнеземъ. Оказывается, что при этой температурѣ только что начинается разложеніе спирта и получено около 4 гр. вещества, съ т. к. 35°—50°, и около 20 гр. съ т. к. 50°—120°. Легко кипящее вещество представляетъ смѣсь небольшого количества алдегида и амилена. Точно также опытъ 163-й показываетъ, что при пропусканіи 200 гр. амиловаго алкоголя черезъ одну только мѣдную трубку въ теченіе 2 часовъ при 540° происходитъ ничтожное разложеніе съ образованіемъ двухъ-трехъ граммовъ углеводорода.

Количество разложеннаго амиловаго алкоголя на воду и амиленъ зависитъ отъ времени прохожденія паровъ спирта и отъ температуры. Послѣднюю, конечно, надо держать не выше той, при которой начинаетъ уже разрываться частица амилена; въ опытахъ съ амиловымъ спиртомъ это легко замѣтить, потому что тотчасъ же начинается выдѣленіе газовъ. Результаты произведенныхъ опытовъ собраны въ приводимой таблицѣ на стр. 589.

Изъ этой серіи опытовъ видно, что, выбирая температуру около 540° и пропуская въ часъ около 200 гр. спирта, можно получить большія количества амилена, при чемъ при этихъ условіяхъ не происходитъ никакого выдѣленія газовъ.

Амиленъ, получаемый при участіи катализатора глинозема, непремѣнно долженъ состоять изъ двухъ изомеровъ: I) гемъ-метилэтилэтилена, и II) изопропилэтилена,

$$\text{I) } {CH_3 \atop C_2H_5}{>}C=CH_2 \quad \text{и} \quad \text{II) } {CH_3 \atop CH_3}{>}CH-CH=CH_2$$

потому что амиловый спиртъ броженія, какъ показали опыты Флавицкаго, Вышнеградскаго и Эльтекова, состоитъ непремѣнно изъ двухъ спиртовъ: гемъ-метилэтилэтиловаго спирта и изобутилкарби-

№ опыта.	Количество пропущен. амил. алкоголя.	Температура.	Время прохожденія.	Количество получен. амилена.	Выходъ въ %.	Количество амилена нераствор. въ H_2SO_4.
152	98	345°	1 ч. 30 м.	7 гр.	10%	—
153	393	395°—400°	2 ч. 50 м.	80 гр.	37%	30 гр.
154	267	396°—400°	3 ч. 30 м.	115 гр.	38%	40 гр.
156	394	440°—450°	1 ч. 40 м.	110 гр.	36%	40 гр.
157	395	440°—450°	2 часа.	135 гр.	44%	35 гр.
158	396	440°—450°	3 часа.	210 гр.	68%	35 гр.
159	395	498°—500°	2 часа.	200 гр.	66%	35 гр.
160	400	500°—505°	3 часа.	260 гр.	85%	40 гр.
161	400	540°	2 ч. 10 м.	260 гр.	85%	40 гр.
162	400	540°	4 ч. 10 м.	280 гр.	92%	48 гр.

нола. Опыты вполнѣ подтвердили неоднородность получаемаго амилена, но, кромѣ того, указали на то, что въ немъ находится еще третій изомеръ—триметилэтиленъ. Получаемый контактнымъ способомъ амиленъ, послѣ сушки хлористымъ кальціемъ, перегоняется при 26°—41° и уже по точкѣ кипѣнія можно было заключить объ его неоднородности. Если его обработать сѣрной кислотой (2 об. H_2SO_4 и 1 об. H_2O) по способу Вышнеградскаго, то изъ него всегда остается нерастворимый въ сѣрной кислотѣ амиленъ, который по точкѣ кипѣнія 21°—24° и по другимъ свойствамъ представляетъ изопропилэтиленъ. Количество изопропилэтилена въ различныхъ опытахъ, какъ видно изъ таблицы, колеблется въ небольшихъ предѣлахъ и этотъ фактъ будетъ объясненъ впослѣдствіи, когда будетъ рѣчь объ явленіи изокатализа, здѣсь имѣющемъ мѣсто.

Для того, чтобы доказать нахожденіе въ амиленѣ, получаемомъ по контактному способу, гемъ-метилэтилэтилена и триметилэтилена, исходный амиленъ въ количествѣ 70 гр., съ т. к. 26°—41°, былъ разбавленъ эфиромъ и къ такому раствору прибавлено 160 гр. брома. Полученный бромюръ (185 гр.), съ т. к. при 20 мм. 70°—75°, былъ обработанъ спиртовой щелочью въ колбѣ съ обратно-поставленнымъ холодильникомъ для отнятія первой частицы бромистаго водорода. Полученный непредѣльный бромюръ (97 гр.), съ т. к. 110°—130°, былъ обработанъ спиртовой щелочью въ трубкахъ при 150° въ теченіе 10 часовъ. Изъ продуктовъ реакціи былъ выдѣленъ главнымъ образомъ диметилалленъ, съ т. к. 40°—44°, содержащій ничтожное количество изопропилэтилена и валерильный эфиръ 115°—120°. Диметилалленъ могъ произойти изъ бромистыхъ изопропилэтилена и триметилэтилена [1]), а валерильный эфиръ изъ бромистаго гемъ-метилэтилэтилена [2]):

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > CBr - CH_2Br \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C = CH_2 - O - C_2H_5$$

Нахожденіе триметилэтилена въ исходномъ амиленѣ доказывается еще тѣмъ, что онъ даетъ съ хлористымъ нитрозиломъ характерный нитрозохлоридъ съ т. пл. 72°—75°, а также нитрозатъ съ т. пл. 95°—96°.

Такимъ образомъ, доказывается присутствіе по крайней мѣрѣ трехъ изомеровъ въ амиленѣ, получаемомъ по контактному способу, изъ которыхъ изопропилэтиленъ и метилэтилэтиленъ являются нормальными продуктами реакціи, происходящими вслѣдствіе потери соотвѣтствующими спиртами элементовъ воды въ одномъ направленіи:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > CH - CH_2OH = H_2O + \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C = CH_2;$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CH_2 - CH_2OH = H_2O + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CH = CH_2$$

Что же касается триметилэтилена, то онъ является анормальнымъ продуктомъ реакціи и образуется вслѣдствіе явленія такъ называемаго каталитическаго изомернаго превращенія, которое будетъ разсмотрѣно въ слѣдующей статьѣ.

Такъ какъ изопропилэтиленъ находится въ амиленѣ, получаемомъ по контактному способу въ порядочныхъ количествахъ, то его также удобно получать по этому методу.

---

[1]) Фаворскій. J. pr. Ch. [2] 37, 392.

[2]) Эльтековъ. Ж. Р. Х. О. 9, 173. Berl. Ber. 10, 706.

Диметилэтилкарбинолъ при пропусканіи черезъ мѣдную трубку съ глиноземомъ уже при 380° разлагается на амиленъ и воду.

49-й опытъ. 97 гр. диметилэтилкарбинола, пропущенные при 500°—520° въ теченіе 30 минутъ, дали около 60 гр. амилена и 21 гр. воды. Амиленъ кипѣлъ 35°—40°.

177-й опытъ. 198 гр. диметилэтилкарбинола, пропущенные при 380°—390° въ теченіе 2 ч. 15 м. черезъ мѣдную трубку съ глиноземомъ, дали 150 гр. углеводорода и 40 гр. воды. Амиленъ кипѣлъ 35°—40°.

185-й опытъ. 196 гр. спирта при 390°—400° пропущенные въ теченіе 2 ч. 30 м., дали 150 гр. углеводорода, который кипѣлъ при 35°—41°.

Во всѣхъ опытахъ не наблюдается выдѣленія газовъ.

Для того, чтобы судить о составѣ амилена, полученнаго контактнымъ способомъ, съ нимъ были сдѣланы слѣдующіе опыты.

25 куб. сант. углеводорода при взбалтываніи съ сѣрной кислотой крѣпостью 2 об. H_2SO_4 и 1 об. H_2O или съ болѣе слабой 2 в. ч. H_2SO_4 и 1 в. ч. H_2O растворяется безъ остатка.

При дѣйствіи хлористаго нитрозила образуется характерный для триметилэтилена нитрозохлоридъ съ т. пл. 72°. Эти опыты указываютъ, что изслѣдуемый амиленъ состоитъ изъ триметилэтилена, который представляетъ нормальный продуктъ пирогенетической контактной реакціи въ томъ смыслѣ, что гидроксилъ уводитъ атомъ водорода отъ менѣе гидрогенизированнаго углерода:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>COH-CH_2-CH_3 = H_2O + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>C=CH-CH_3$$

Но отнятіе воды можетъ происходить и по другому направленію, вслѣдствіе чего можетъ получиться гемъ-метилэтилэтиленъ:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>COH-CH_2-CH_3 = H_2O + \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>C=CH_2$$

Опыты дѣйствительно показываютъ, что этотъ углеводородъ также находится въ изслѣдуемомъ амиленѣ. Для доказательства нахожденія послѣдняго амилена былъ примѣненъ методъ Эльтекова. Изъ амилена присоединеніемъ брома былъ полученъ бромюръ, который былъ запаянъ въ трубки съ водой и окисью свинца. Продуктами реакціи были метилизопропилкетонъ и метилэтилуксусный алдегидъ; первый образуется на счетъ бромюра, отвѣчающаго бромистому триметилэтилену, а гемъ-метилэтилуксусный алдегидъ образуется на счетъ бромистаго гемъ-метилэтилэтилена.

Лаборанту Петрову за оказанную помощь выражаю свою благодарность.

30-го апрѣля 1903 г.

Изъ химической лабораторіи Михайловской Артиллерійской Академіи.

Пирогенетическія контактныя реакціи съ органическими веществами.

(*Статья V*).

Вл. Ипатьева.

Каталитическія изомерныя превращенія.

Каталитическое разложеніе амиловаго алкоголя броженія въ присутствіи глинозема, какъ это было показано въ предшествовавшей работѣ, происходитъ такимъ образомъ, что кромѣ нормальныхъ продуктовъ разложенія, изопропилэтилена и гемъ-метилэтилэтилена, образуется всегда значительное количество триметилэтилена. Представлялось интереснымъ выяснить образованіе этого анормальнаго продукта разложенія, и потому этотъ вопросъ послужилъ предметомъ настоящаго изслѣдованія.

Нахожденіе триметилэтилена въ продуктахъ каталитическаго разложенія амиловаго спирта броженія должно было быть сопоставлено съ нахожденіемъ того же углеводорода въ такъ называемомъ продажномъ амиленѣ, получаемомъ дѣйствіемъ сѣрной кислоты или хлористаго цинка на амиловый спиртъ. Въ послѣднемъ случаѣ, какъ показалъ цѣлый рядъ изслѣдователей (Флавицкій, Вышнеградскій, Эльтековъ, Кондаковъ) кромѣ нормальныхъ продуктовъ реакціи, всегда образуются анормальные углеводороды, которые должны были получиться, или посредствомъ изомернаго превращенія нормальныхъ углеводородовъ, или же особымъ путемъ, при посредствѣ побочныхъ реакцій. Точно также въ связи съ послѣднимъ вопросомъ находится фактъ неоднородности [1]) бутиленовъ, получаемыхъ по способу Лебеля и Грина дѣйствіемъ расплавленнаго хлористаго цинка на изобутиловый алкоголь, и по способу Пюшо дѣйствіемъ сѣрной кислоты

---

[1]) Le Bel, Greene, Bull. Soc. Chim. 29, 306.
Favorsky und Debu, Journ. f. prakt Chem. [2] 42, стр. 152.
Konowaloff, Berl. Ber. 13, 2395.

на тотъ же спиртъ. Но сдѣланныя до сихъ поръ попытки разъяснить механизмъ образованія анормальныхъ продуктовъ въ этихъ реакціяхъ не привелъ къ положительнымъ результатамъ.

Сдѣланные въ настоящее время опыты съ дѣйствіемъ различныхъ катализаторовъ при высокой температурѣ на углеводороды и спирты, объясняя достаточно хорошо причину образованія анормальныхъ продуктовъ въ этихъ условіяхъ, даютъ намъ еще цѣнныя указанія относительно вѣроятнаго образованія анормальныхъ продуктовъ и въ реакціяхъ сѣрной кислоты и хлористаго цинка на спирты, а также образованіе неоднороднаго бутилена при разложеніи нагрѣваніемъ первичнаго хлористаго бутила.

Каталитическое изомерное превращеніе изопропилэтилена.

Первые опыты, касающіеся выясненія причины образованія анормальныхъ продуктовъ катализа спиртовъ, были сдѣланы съ амиленомъ, который получается изъ іодюра амиловаго спирта броженія при дѣйствіи на послѣдній спиртовой щелочи.

Какъ извѣстно, этотъ амиленъ состоитъ только изъ изопропилэтилена и гемъ-метилэтилэтилена. Такой амиленъ имѣетъ т. к. 23°—28° и не даетъ съ хлористымъ нитрозиломъ кристаллическаго нитрозохлорида, а также не образуетъ кристаллическаго нитрозата. Этотъ углеводородъ въ количествѣ 77 гр. былъ пропущенъ черезъ мѣдную трубку, въ которой былъ положенъ прокаленный глиноземъ, при 540°—560° въ теченіе 40 минутъ. Температура держалась въ этомъ опытѣ такая, чтобы только небольшая часть амилена разлагалась и превращалась въ газы; при этомъ предполагалось, что частицы амилена находятся въ условіяхъ, близкихъ къ своему разложенію, и слѣдовательно, будутъ въ состояніи принять болѣе устойчивую форму. Въ пріемникѣ получено 62 гр. углеводорода, который главнымъ образомъ перегонялся 29°—39°; въ перегонной колбочкѣ осталось 2—3 грамма продуктовъ уплотненія. Газовъ получено 6 литровъ и они имѣли составъ: C_nH_{2n} 38% и C_nH_{2n+2} и H 62%.

При обработкѣ полученаго углеводорода, раствореннаго въ уксусной кислотѣ и амилнитритѣ, азотной кислотой получилась масса кристалловъ, которые плавились при 95°—96° и по изслѣдованіи оказались нитрозатомъ триметилэтилена.

Сильное измѣненіе точки кипѣнія и образованіе характернаго для триметилэтилена нитрозата несомнѣнно указываютъ на превращеніе одного изъ углеводородовъ, вѣроятнѣе всего изопропилэтилена, въ его изомеръ триметилэтиленъ.

Чтобы быть убѣжденнымъ, что это изомерное превращенiе совершается съ изопропилэтиленомъ и, кромѣ того, идетъ вслѣдствiе присутствiя катализатора глинозема, былъ сдѣланъ цѣлый рядъ опытовъ съ чистымъ изопропилэтиленомъ. Онъ получался или по способу Вышнеградскаго или изъ амилена, приготовленнаго по контактному способу [1]). Опыты показали, что изопропилэтиленъ при пропусканiи черезъ стеклянную трубку, въ которую не положено никакого катализатора, въ очень малыхъ количествахъ превращается въ триметилэтиленъ. Такъ въ опытахъ, сдѣланныхъ при 400°—500°, получаются только слѣды триметилэтилена; при 530°, 540°, 550° при медленномъ пропусканiи изопропилэтилена (въ часъ около 25 гр.) получается углеводородъ съ т. к. 23°—33°, образующiй ясный кристаллическiй нитрозатъ, но содержащiй очень небольшiя количества триметилэтилена.

Въ 170-мъ опытѣ 38 гр. изопропилэтилена были пропущены при 600° черезъ стеклянную трубку въ теченiе 35 минутъ; при этой температурѣ идетъ уже сильное разложенiе изопропилэтилена; получено 8 литровъ газовъ. Въ прiемникѣ получено 19 гр. углеводорода, изъ котораго 10 гр. перешло при 23°—39°, а остальное количество представляло продукты уплотненiя.

Углеводородъ давалъ кристаллическiй нитрозатъ и при обработкѣ сѣрной кислотой (2 об. $H_2SO_4 + 1$ об. H_2O) частью (около 20%) въ ней растворился.

Эти данныя показываютъ, что изопропилэтиленъ только подъ влiянiемъ нагрѣванiя можетъ превращаться въ триметилэтиленъ, но только въ небольшихъ количествахъ. Въ трубкѣ замѣтенъ только буроватый едва видимый налетъ. Составъ выдѣленныхъ газовъ слѣдующiй: C_nH_{2n} $46{,}3\%$; H_2 3% и C_nH_{2n+2} $50{,}5\%$.

Совершенно иначе идетъ превращенiе изопропилэтилена въ триметилэтиленъ, если въ стеклянную или мѣдную трубки положить прокаленнаго глинозема. Уже при 450° наблюдается энергичное превращенiе изопропилэтилена, при чемъ почти вовсе не происходитъ выдѣленiя газовъ. Такъ, изъ 38 гр. изопропилэтилена получено 35 гр. углеводорода съ т. к. 30°—39°, который содержалъ около 60% триметилэтилена, а остальное количество представляло неизмѣнившiйся изопропилэтиленъ. Углеводородъ даетъ кристаллическiй нитрозатъ съ т. пл. 96°—97°.

При пропусканiи 40 гр. изопропилэтилена при 525°—535° че-

---

[1]) См. предыдущую статью.

резъ мѣдную трубку съ глиноземомъ въ теченіе 2 часовъ получено 33 гр. углеводорода, который кипѣлъ 30°—39° и содержалъ около 80% триметилэтилена. Газовъ получено 1,5 литра.

Слѣдовательно присутствіе глинозема сильно способствуетъ превращенію изопропилэтилена въ триметилэтиленъ и такъ какъ его дѣйствіе чисто каталитическое, то такое превращеніе органическаго соединенія въ другое съ нимъ изомерное слѣдуетъ назвать каталитическимъ изомернымъ превращеніемъ.

Я нахожу еще преждевременнымъ касаться причины каталитическихъ изомерныхъ превращеній. В. В. Марковниковъ на основаніи своихъ взглядовъ, высказанныхъ въ статьѣ «Принципъ химическаго равновѣсія», находитъ, что превращеніе изопропилэтилена въ триметилэтиленъ подтверждаетъ его «положеніе», въ которомъ сказано, что при значительной затратѣ углероднымъ атомомъ своего сродства на связь съ сродствомъ другихъ углеродовъ остаточное сродство получаетъ особую склонность вступать во взаимодѣйствіе предпочтительно тоже съ углеродомъ.

Когда былъ установленъ фактъ превращенія изопропилэтилена въ триметилэтиленъ подъ вліяніемъ катализатора глинозема, то представлялось интереснымъ выяснить вопросъ объ обратимости этого превращенія, т. е. можетъ ли при дѣйствіи того же катализатора триметилэтиленъ переходить обратно въ изопропилэтиленъ.

Съ этой цѣлью было сдѣлано нѣсколько опытовъ, которые хотя приводятъ къ вѣроятному заключенію, что триметилэтиленъ не превращается обратно подъ вліяніемъ нагрѣванія съ (катализаторомъ) глиноземомъ при постоянномъ давленіи въ изопропилэтиленъ, но за то часть триметилэтилена въ этихъ условіяхъ превращается въ другой углеводородъ, установить строеніе котораго пока еще не удалось.

Для опытовъ былъ взятъ триметилэтиленъ, который нацѣло растворялся въ сѣрной кислотѣ (2 в. ч. H_2SO_4 и 1 в. ч. H_2O) и при соединеніи съ іодистымъ водородомъ въ уксуснокисломъ растворѣ давалъ іодюръ съ т. к. 120°—124°. При пропусканіи 39 гр. такого триметилэтилена съ т. к. 36°—39° черезъ мѣдную трубку съ глиноземомъ при 520°—530° въ теченіе 1 ч. 20 м. было получено 36 гр. углеводорода съ т. к. 30°—42°, причемъ отъ 30° до 35° кипѣло около 10 гр. При обработкѣ такого углеводорода сѣрной кислотой (2 в. ч. H_2SO_4 и 1 в. ч. H_2O) остается около $^1/_6$ части нерастворимой; при соединеніи этого углеводорода съ іодистоводородной кислотой въ уксуснокисломъ растворѣ получается іодюръ съ т. к.

120°—131° (присоединенie iодистаго водорода въ уксуснокисломъ растворѣ идетъ совершенно правильно).

Въ другомъ опытѣ 100 гр. триметилэтилена пропускались черезъ мѣдную трубку съ глиноземомъ при 540°—550° въ теченiе 2 ч. 40 м. Получено 85 гр. углеводорода, 7 литровъ газовъ. Углеводородъ перегонялся 29°—41°, при чемъ 55 гр. перешло при 29°—38° и 15 гр. 38°—41°. 50 куб. с. углеводорода были обработаны сѣрной кислотой (2 в. ч. H_2SO_4 и 1 в. ч. H_2O); 25 куб. с. углеводорода были обработаны сѣрной кислотой (2 об. H_2SO_4 и 1 об. H_2O); получено около 9 гр. нерастворимаго въ сѣрной кислотѣ углеводорода, который послѣ сушки имѣлъ т. к. 28°—32°. Этотъ углеводородъ при обработкѣ снова сѣрной кислотой (2 об. H_2SO_4 и 1 об. H_2O) совсѣмъ въ ней не растворялся, и послѣ второй обработки сѣрной кислотой кипѣлъ 28°—32°. Пока не удалось опредѣлить строенiе этого углеводорода, но по имѣющимся даннымъ его нельзя считать за изопропилэтиленъ.

Если изопропилэтиленъ пропустить черезъ мѣдную трубку, въ которой положенъ прокаленный осажденный кремнеземъ при 500°—505°, то также наблюдается его каталитическое изомерное превращенiе въ триметилэтиленъ. Полученный углеводородъ кипитъ при 26°—38° и даетъ кристаллическiй нитрозатъ съ т. пл. 96°—98°. Посредствомъ обработки углеводорода сѣрной кислотой (2 об. H_2SO_4 и 1 об. H_2O) опредѣляется, что онъ содержитъ около 45% триметилэтилена.

Послѣ произведенныхъ опытовъ съ изопропилэтиленомъ дѣлается понятнымъ, почему при пропусканiи паровъ амиловаго спирта черезъ трубку съ глиноземомъ образуется триметилэтиленъ; онъ является и здѣсь какъ продуктъ каталитическаго изомернаго превращенiя нормальнаго продукта изопропилэтилена.

Но прежде чѣмъ обсуждать гипотезу образованiя триметилэтилена при дѣйствiи хлористаго цинка или сѣрной кислоты на изоамиловый алкоголь, мы опишемъ опыты съ бутиленами.

Каталитическiя изомерныя превращенiя бутиленовъ.

При разложенiи изобутиловаго спирта подъ влiянiемъ катализатора глинозема, какъ показали предыдущiе опыты, образуется только одинъ нормальный продуктъ изобутиленъ и мы должны поэтому допустить, что изъ спирта при этомъ происходитъ выдѣленiе воды только въ одномъ направленiи. Съ цѣлью выяснить влiянiе глинозема при высокой температурѣ на изобутиленъ были сдѣланы опыты, въ которыхъ изобутиленъ пропускался черезъ трубки

съ глиноземомъ, нагрѣтыя до 500°—600°. Одинъ разъ для опытовъ былъ взятъ изобутиленъ, полученный изъ іодюра изобутиловаго спирта при дѣйствіи на послѣдній спиртовой щелочи. Такой изобутиленъ пропускался черезъ стеклянную трубку, въ которой были положены кусочки графитоваго тигля, при 500°, при чемъ скорость прохожденія была около 3 литровъ въ часъ. Полученный газъ въ одномъ изъ опытовъ имѣлъ слѣдующій составъ: C_nH_{2n} 70%; H_2 15,8; C_nH_{2n+2} 14,2%.

Собранный газъ былъ пропущенъ черезъ водный растворъ іодистаго водорода и полученный іодюръ кипѣлъ 97°—101° и при нагрѣваніи съ водой растворился въ ней безъ остатка. Такимъ образомъ полученный іодистый бутилъ представляетъ третичный іодистый бутилъ, и слѣдовательно въ изслѣдуемомъ газѣ не находится другихъ бутиленовъ кромѣ изобутилена.

Непоглотившійся іодистоводородной кислотой газъ содержитъ кромѣ предѣльныхъ углеводородовъ также и непредѣльные углеводороды. Для того, чтобы опредѣлить ихъ природу, непоглотившійся іодистоводородной кислотой газъ былъ пропущенъ въ бромъ; выдѣленный бромюръ кипѣлъ 140°—143° и по изслѣдованіи оказался бромистымъ пропиленомъ. Слѣдовательно изобутиленъ разрывается подъ дѣйствіемъ теплоты съ образованіемъ пропилена.

Въ другомъ опытѣ (№ 144) 20 литровъ изобутилена были пропущены въ теченіе 5 часовъ при 550°—600°; изслѣдованіе показало, что никакихъ изомерныхъ бутиленовъ при этомъ не образовалось.

Эти опыты были сдѣланы ранѣе того, когда было доказано, что изопропилэтиленъ подъ вліяніемъ катализаторовъ превращается въ триметилэтиленъ и что эта реакція необратима. Комплексъ —$HC=CH_2$ можетъ перейти въ комплексъ $C=CH$, содержащій третичный уголь; въ изобутиленѣ мы имѣемъ комплексъ $C=CH_2$ съ третичнымъ углемъ, и, судя по добытымъ фактамъ, онъ не можетъ перейти въ комплексъ $-CH=CH-$, присущій псевдобутилену. Что же касается возможности превращенія послѣдняго въ изобутиленъ, то эти опыты еще не закончены.

Такимъ образомъ изобутиленъ, полученный изъ изобутиловаго спирта, отличается однородностью и неспособенъ подвергаться каталитическому изомерному превращенію подъ вліяніемъ глинозема. Но извѣстно, что изобутиленъ, получаемый дѣйствіемъ расплавленнаго хлористаго цинка на изобутиловый алкоголь, содержитъ кромѣ изобутилена значительное количество другихъ бутиленовъ. Представлялось интереснымъ разъяснить образованіе анормальныхъ продуктовъ разложенія и выяснить значеніе температуры на количество полу-

чающихся различныхъ бутиленовъ; послѣднее имѣло значеніе еще и потому, что Нефъ [1]), нагрѣвая изобутиловый спиртъ въ стеклянной колбѣ при 400°—450°, получилъ изобутиленъ, не содержащій вовсе псевдобутилена.

Въ прежнее время реакція хлористаго цинка на изобутиловый спиртъ велась въ желѣзной бутыли, въ которую клали хлористый цинкъ; бутыль накаливали до-красна и изъ воронки приливали изобутиловый спиртъ. Выдѣляющіеся газы содержали много водорода и предѣльныхъ углеводородовъ, а получающіеся жидкіе продукты содержали между прочимъ и изомасляный алдегидъ. Такъ какъ при красномъ каленіи пары спирта при контактѣ съ желѣзомъ образуютъ алдегидъ, то изъ прежнихъ опытовъ нельзя было вывести заключенія, на счетъ какого катализатора образуется здѣсь алдегидъ; что же касается образованія бутиленовъ, то оно всегда объяснялось свойствомъ хлористаго цинка отнимать воду.

Чтобы избѣжать катализатора желѣза, я велъ опыты разложенія изобутиловаго спирта въ присутствіи хлористаго цинка такъ, что помѣщалъ его въ мѣдной трубкѣ, которая нагрѣвалась въ печи новой конструкціи. Были сдѣланы опыты [2]) разложенія изобутиловаго спирта при температурѣ 540°—550° и 360°—370°.

Въ 178-мъ опытѣ при 550°—560° изъ 190 гр. разложеннаго спирта получено 42 литра газовъ и выдѣлено около 50 гр. изомасляннаго алдегида. Время реакціи 1 ч. 35 м. Анализъ газовъ далъ слѣдующіе результаты:

C_nH_{2n} 37,7%; CO_2 0,8%; CO 1,6%; H_2 51,2%; C_nH_{2n+2} 7,2%.

Въ 180 опытѣ при 540°—530° и при болѣе быстромъ пропусканіи спирта получено нѣсколько менѣе газа, анализъ котораго далъ слѣдующіе результаты:

$$C_nH_{2n}\ 47,2\%;\ CO\ 2\%;\ H_2\ 43,8\%;\ C_nH_{2n+2}\ 6,4\%.$$

При пропусканіи газа, полученнаго при разложеніи изобутиловаго спирта, при участіи хлористаго цинка, въ уксуснокислый растворъ іодистаго водорода, былъ полученъ іодюръ съ т. к. 103°—116°, который, будучи нагрѣтъ два раза съ водой въ колбѣ съ обратно-поставленнымъ холодильникомъ, далъ нерастворимый вторичный іодистый бутилъ съ т. к. 115°—118°. Количество вторичнаго іодистаго бутила составляло около 25% всего іодюра. При

[1]) Lieb. Ann. **318**, 213 *(1901)*.

[2]) Въ опытахъ разложенія изобутиловаго спирта хлористымъ цинкомъ принималъ участіе обуч. въ Академіи Ш. К. Костинъ.

разложеніи полученнаго вторичнаго іодистаго бутила спиртовой щелочью получился псевдобутиленъ, не дававшій кристаллическаго нитрозита. Чтобы узнать зависимость образованія псевдобутилена отъ температуры, былъ сдѣланъ опытъ разложенія изобутиловаго спирта въ присутствіи хлористаго цинка при 360°—370°.

Въ 183 опытѣ 248 гр. спирта при разложеніи въ теченіе 1 ч. 50 м. дали 19 литровъ газовъ, которые состояли изъ 78,8% непредѣльныхъ углеводородовъ, слѣдовъ окиси углерода, 20% водорода и предѣльныхъ углеводородовъ.

Газъ, пропущенный въ уксуснокислый растворъ іодистаго водорода, далъ 91 гр. іодюра, съ т. к. 102°—118°; при нагрѣваніи послѣдняго два раза съ водой осталось нерастворреннаго вторичнаго іодистаго бутила 23 гр., что составляетъ около 25%.

Анализъ его далъ слѣдующіе результаты:

0,6327 гр. іодюра дали 0,8009 гр. AgJ, что составляетъ 68,39% іода, а теорія для формулы C_4H_9J требуетъ 69,02%.

Въ жидкихъ продуктахъ разложенія имѣется замѣтное количество изомаслянаго алдегида.

Такимъ образомъ, мы видимъ, что температура не имѣетъ никакого значенія на образованіе изомеровъ изобутилена при разложеніи спирта въ присутствіи хлористаго цинка. Оказывается, что хлористый цинкъ относится къ изобутиловому спирту иначе, чѣмъ глиноземъ, какъ въ смыслѣ образованія неоднороднаго бутилена, такъ и въ смыслѣ двойственнаго теченія реакціи. При участіи хлористаго цинка идетъ, кромѣ каталитическаго отнятія воды, также и каталитическое отнятіе водорода, т. е. алдегидное разложеніе. Быть можетъ, послѣднее совершается на счетъ возстановленнаго цинка, который здѣсь въ ничтожнѣйшихъ количествахъ можетъ образоваться изъ хлористаго цинка при воздѣйствіи на послѣдній водорода или угля, т. е. здѣсь наблюдается явленіе аутокатализа. Изъ опытовъ видно, что чѣмъ ниже температура, при которой идетъ разложеніе, тѣмъ большее количество образуется бутиленовъ, а содержаніе водорода убываетъ.

Наконецъ, чтобы узнать вліяніе хлористаго цинка на чистый изобутиленъ, былъ сдѣланъ опытъ пропусканія его черезъ мѣдную трубку, содержащую хлористый цинкъ. Въ теченіе 6 часовъ было пропущено 14 литровъ изобутилена при 600°. Анализъ полученнаго послѣ пропусканія черезъ трубку газа показалъ, что онъ содержитъ 72,8% непредѣльныхъ углеводородовъ. При пропусканіи полученнаго газа черезъ уксуснокислый растворъ іодистаго водо-

рода былъ полученъ іодюръ съ т. к. 98°—104°, который при обработкѣ съ водой оставилъ нерастворенным только $^1/_2$ грамма какого-то іодюра, и которому врядъ ли можно приписать строеніе вторичнаго іодистаго бутила.

Этотъ опытъ показываетъ, что и хлористый цинкъ не можетъ выполнить каталитическое изомерное превращеніе изобутилена въ псевдобутиленъ.

Но тогда какимъ же образомъ объяснить образованіе α- и β-бутиленовъ при дѣйствіи хлористаго цинка на изобутиловый спиртъ? На основаніи изученныхъ фактовъ приходится принять, какъ наиболѣе вѣроятную гипотезу, что подъ вліяніемъ хлористаго цинка происходитъ выдѣленіе воды изъ изобутиловаго спирта въ различныхъ направленіяхъ. При этомъ надо различать нормальное отнятіе воды, когда гидроксилъ уводитъ водородъ, стоящій у сосѣдняго углероднаго атома; тогда получается нормальный продуктъ реакціи:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}CH{-}CH_2OH = H_2O + \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}C = CH_2\ ;$$

при анормальномъ отнятіи воды гидроксилъ будетъ брать атомъ водорода не у сосѣдняго атома углерода, при чемъ тогда долженъ образоваться замкнутый углеводородъ:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}CH{-}CH_2OH = H_2O + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ H_2C \diagup\!\!\!\!\!\!\!\!\diagdown\ CH_2 \end{array}$$

Но замкнутые углеводороды при высокой температурѣ, а въ особенности подъ дѣйствіемъ катализаторовъ, какъ показали опыты Ипатьева и Гуна (см. слѣдующую статью), легко претерпѣваютъ каталитическое изомерное превращеніе и переходятъ въ этиленовые углеводороды:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ H_2C \diagup\!\!\!\!\!\!\!\!\diagdown\ CH_2 \end{array} = CH_3{-}HC{=}CH{-}CH_3 \text{ и } CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

Такимъ путемъ можно объяснить образованіе α- и β-бутиленовъ изъ изобутиловаго спирта, что уже и было мною высказано ранѣе [1]).

[1]) Ж. Р. Х. О. 34, 315

Примѣняя ту же гипотезу и къ амиловому спирту броженія, становится совершенно понятнымъ образованіе различныхъ анормальныхъ амиленовъ, хотя тамъ можетъ идти, кромѣ того, каталитическое изомерное превращеніе нормальныхъ продуктовъ реакціи. Точно также отнятіемъ въ различныхъ направленіяхъ галоидоводородныхъ кислотъ можно объяснить образованіе нѣсколькихъ изомеровъ при разложеніи хлористаго первичнаго изобутила, когда его пропускаютъ черезъ раскаленную трубку.

Теперь возникаетъ другой вопросъ, почему при каталитическомъ отнятіи воды изъ изобутиловаго спирта въ присутствіи глинозема образуется только одинъ изобутиленъ?

Разбирая различные способы полученія этиленовыхъ углеводородовъ черезъ отнятіе воды отъ алкоголей, можно замѣтить, что при дѣйствіи сильно водуотнимающихъ средствъ, какими являются хлористый цинкъ, сѣрная кислота, фосфорный ангидридъ [1]), всегда получаемый бутиленъ состоитъ изъ смѣси нѣсколькихъ изомеровъ. Такія сильно дѣйствующія вещества обусловливаютъ возможность выдѣленія воды изъ частицы по направленію, которое, по нашимъ представленіямъ, требуетъ и большаго напряженія химической энергіи. Глиноземъ считается вообще инертнымъ тѣломъ и его способность отнимать воду можетъ проявляться только при затратѣ тепловой энергіи, при чемъ отнятіе воды произойдетъ такимъ образомъ, что гидроксилъ уведетъ водородъ, который менѣе всего прочно положенъ въ частицѣ. Вообще къ реакціи отнятія воды отъ алкоголей подъ вліяніемъ водуотнимающихъ средствъ и катализаторовъ можно приложить тѣ правильности, которыя установлены относительно порядка отнятія галоидоводородныхъ кислотъ изъ галоидопроизводныхъ углеводородовъ.

Въ заключеніе этого изслѣдованія я приведу опыты каталитическаго разложенія этиловаго и изобутиловаго спиртовъ подъ вліяніемъ каолина.

Если пропустить черезъ мѣдную трубку этиловый спиртъ при 550° (опытъ 189-й), то происходитъ его энергичное разложеніе на воду и этиленъ. Изъ 128 гр. пропущеннаго черезъ трубку въ теченіе 55 минутъ спирта получилось 35 гр. этилена, который при соединеніи съ бромомъ далъ 235 гр. бромистаго этилена, нацѣло замерзавшаго во льду.

При пропусканіи черезъ мѣдную трубку съ каолиномъ [2]) изо-

---

[1]) Nef. Lieb. Ann. 318, 211. (*1901*).

[2]) Каолинъ въ однихъ опытахъ былъ промытъ разбавленной соляной кис-

бутиловаго спирта, происходитъ также его разложеніе на бутиленъ и воду.

Въ 191 опытѣ было пропущено 380 гр. при 510° въ теченіе 1 ч. 15 минутъ; получено 66 литровъ газа, который по анализу состоялъ изъ 98,3% бутилена.

Для изученія однородности полученнаго бутилена было изучено его отношеніе къ уксуснокислому раствору іодистаго водорода и сѣрной кислотѣ.

53 литра газа было пропущено въ насыщенный уксуснокислый растворъ іодистаго водорода, при чемъ получено 385 гр. іодюра, который имѣлъ т. к. 96°—116°. Такая т. к. сразу говорила за то, что мы имѣемъ здѣсь смѣсь іодюровъ.

При нагрѣваніи всего количества іодюра съ водой было окончательно получено 62 гр. іодюра, который совершенно не растворялся въ водѣ ни при стояніи, ни при нагрѣваніи съ водой. Онъ имѣлъ т. к. 117°—119° и анализъ его указываетъ, что это вторичный іодистый бутилъ:

0,7099 гр. вещества дали 0,8994 гр. AgJ, откуда вычисляется 68,47% J, а теорія для C_4H_9J требуетъ 69,02%.

10 литровъ бутилена, полученнаго при участіи каолина, были сгущены надъ сѣрной кислотой (2 в. ч. H_2SO_4 и 1 в. ч. H_2O) и въ теченіе 3—4 часовъ подвергнуты сильному взбалтыванію. Оставшійся нерастворенный бутиленъ былъ переведенъ въ газометръ; при дѣйствіи хлористаго нитрозила были получены только слѣды нитрозохлорида, который образовался, конечно, на счетъ оставшихся слѣдовъ изобутилена.

Произведенные опыты несомнѣнно показываютъ, что подъ вліяніемъ каолина идетъ отнятіе воды изъ изобутиловаго спирта въ различныхъ направленіяхъ, при чемъ изомерныхъ бутиленовъ, α- и β-бутиленовъ, получается около $^1/_6$, а $^5/_6$ приходится на долю нормальнаго продукта реакціи изобутилена. Интересно то, что въ каолинѣ мы имѣемъ два инертныхъ вещества—глиноземъ и кремнеземъ, при чемъ послѣдній, отдѣльно взятый, не вызываетъ каталитическаго разложенія спирта, а первый даетъ только нормальные продукты разложенія. Вѣроятно каолинъ имѣетъ болѣе сильную способность отнимать воду, чѣмъ это присуще глинозему, отчего и происходитъ образованіе ненормальныхъ продуктовъ разложенія,

---

лотой, водой и прокаленъ; въ другихъ опытахъ употреблялся прямо продажный каолинъ.

если конечно придерживаться той гипотезы, которая была высказана относительно двойственнаго выдѣленія воды изъ алкоголей. Какъ бы то ни было, каолинъ является катализаторомъ, вызывающимъ изомерное превращеніе.

Лаборанту Петрову за помощь, оказанную при этой работѣ, приношу свою благодарность.

С.-Петербургъ, 6-го мая 1903 г.

Изъ химической лабораторіи Михайловской Артиллерійской Академіи.

Пирогенетическія контактныя реакціи съ органическими веществами.

Статья VI.

Вл. Ипатьева и В. Гуна.

Каталитическія изомерныя превращенія замкнутыхъ углеводородовъ.

Для того, чтобы разъяснить образованіе анормальныхъ продуктовъ при разложеніи изобутиловаго спирта въ присутствіи различныхъ водуотнимающихъ средствъ и катализаторовъ, приходилось изслѣдовать условія разложенія замкнутыхъ полиметиленовыхъ углеводородовъ, являющихся промежуточными продуктами. Такъ какъ нѣкоторые опыты разложенія спиртовъ велись въ присутствіи катализаторовъ, то представлялось необходимымъ изслѣдовать также и вліяніе на размыканіе колецъ различныхъ катализаторовъ. Ранѣе [1]) уже были подтверждены опыты Танатара относительно дѣйствія только одного нагрѣванія на превращеніе триметилена въ пропиленъ. За послѣднее время Танатаръ изслѣдовалъ каталитическое вліяніе платиновой черни на влажный триметиленъ въ запаянной трубкѣ при нагрѣваніи до 100° и обыкновенной температурѣ, причемъ въ трубкѣ былъ воздухъ; опыты показали, что каталитическое изомерное превращеніе совершается въ обоихъ случаяхъ. Только надо замѣтить, что присутствіе воды въ запаяной трубкѣ вѣроятно сильно измѣняетъ скорость катализа.

---

[1]) Berthelot, A. Chim. Phys. [7] 20. Ипатьевъ. Ж. Р. Х. О.

[2]) Zeit. phys. Ch. *1902.*

Мы произвели опыты превращенія сухого триметилена въ присутствіи платиновой черни и прокаленнаго глинозема, при обыкновенномъ давленіи.

Каталитическое изомерное превращеніе триметилена. Триметиленъ получался по способу Г. Г. Густавсона и очищался посредствомъ взбалтыванія съ 2%-мъ растворомъ минеральнаго хамелеона. Высушенный хлористымъ кальціемъ и ѣдкимъ кали газъ проходилъ крайне медленно черезъ маленькую трубку, содержащую платиновую чернь или глиноземъ; трубка помѣщалась въ обыкновенномъ воздушномъ сушильномъ шкафчикѣ. Для опредѣленія количества образовавшагося пропилена, опредѣленный объемъ полученнаго газа обработывался въ градуированномъ цилиндрѣ марганцовокаліевою солью (въ цилиндръ вводилась трубочка съ твердой солью) и по уменьшенію объема судили о количествѣ пропилена.

Катализаторъ платиновая чернь, приготовленная по способу Леви [1]. 700 куб. сант. газа пропущены при 200° въ теченіе 1 ч. 30 м. Количество образовавшагося пропилена 4%—5%.

Катализаторъ 2 гр. платиновой черни. 500 куб. сант. триметилена пропущены черезъ трубку въ теченіе 1 ч. 45 мин., при 315°. Количество образовавшагося пропилена около 29%.

Катализаторъ 3 гр. прокаленнаго глинозема. 600 куб. сант. триметилена пропущены въ теченіе 1 ч. 45 минутъ, при 370°—385°. Количество образовавшагося пропилена составляетъ около 20%.

Если въ трубку не класть катализатора и крайне медленно пропускать черезъ нагрѣтую до 360°—370° (700 куб. сант. въ теченіе 3 ч. 15 мин.), то проба показываетъ ничтожное образованіе пропилена, около 1%—2%. При пропусканіи же триметилена въ присутствіи глинозема при 350°—360° получено около 15% пропилена, при чемъ время прохожденія было значительно меньше.

Такимъ образомъ, изъ этихъ опытовъ несомнѣнно устанавливается вліяніе катализаторовъ на изомерное превращеніе триметилена въ пропиленъ.

Каталитическое изомерное превращеніе гемъ-диметилтриметилена. Гемъ-диметилтриметиленъ былъ полученъ по способу Г. Г. Густавсона и г-жи О. Попперъ [2]) изъ пентагликолбромида при обработкѣ послѣдняго цинковой пылью и

---

[1]) Berl. Ber. 23, 289.

[2]) Journ. prakt. Ch. 58, 458. (*1898*).

75%-мъ спиртомъ. Пентагликолъ синтезировался по способу Толленса и Апель [1]). Полученный гемъ—диметилтриметиленъ весь перегонялся при 21°—22° и не сразу обезцвѣчивалъ 1% растворъ хамелеона. Онъ былъ пропущенъ черезъ стеклянную трубку, содержащую глиноземъ и нагрѣваемую въ воздушномъ сушильномъ шкафчикѣ при 340°—345° съ такой скоростью, что 8 грам. углеводорода прошли въ теченіе 1 ч. 11 мин. Во время опыта не выдѣлялось никакихъ газовъ. Въ пріемникѣ собралось 7,5 гр. углеводорода, который при перегонкѣ началъ кипѣть 35° и весь перешелъ 36°—37°. Точка кипѣнія полученнаго углеводорода, а также его способность съ трескомъ соединяться съ бромомъ и моментально обезцвѣчивать 1%-й растворъ минеральнаго хамелеона указывали на то, что онъ представляетъ триметилэтиленъ. Для полнаго доказательства строенія полученнаго углеводорода изъ него былъ полученъ при дѣйствіи амилнитрита и азотной кислоты нитрозатъ. Полученный съ очень хорошимъ выходомъ кристаллическій нитрозатъ плавился при 97°—98° и анализъ азота вполнѣ подтвердилъ, что онъ представляетъ нитрозатъ триметилэтилена:

0,2153 гр. вещества дали 17,33% N.
0,2086 гр. вещества дали 17,18% N.
Вычислено для $C_5H_{10}N_2O_4$ 17,28% N.

При опредѣленіи частичнаго вѣса по способу Рауля въ приборѣ Бекмана получено число 143, вмѣсто теоретическаго 162.

Такимъ образомъ, подъ вліяніемъ глинозема происходитъ сравнительно при низкой температурѣ каталитическое изомерное превращеніе гемъ-диметилтриметилена:

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \diagup \\ C \\ \diagup \diagdown \\ H_2C — CH_2 \end{array} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=CH—CH_3$$

въ триметилэтиленъ. Превращеніе этого углеводорода при дѣйствіи только одного нагрѣванія не было сдѣлано за недостаткомъ матеріала.

7-го мая 1903 г.

---

[1]) Lieb. Ann. 289, 36.

Изъ химической лабораторіи Михайловской Артиллерійской Академіи.

Пирогенетическія контактныя реакціи съ органическими веществами.

Статья VII.

Вл. Ипатьева и В. Леонтовича.

Каталитическія метамерныя превращенія.

Каталитическія превращенія, которыя совершаются при участіи различныхъ катализаторовъ, называются изомерными тогда, когда химическая функція участвующихъ веществъ не измѣняется. Поэтому тѣ каталитическія превращенія, при которыхъ происходитъ измѣненіе химической функціи, должны быть названы метамерными. Одно изъ такихъ каталитическихъ метамерныхъ превращеній и послужило предметомъ настоящаго изслѣдованія.

α-Окиси при прохожденіи черезъ стеклянную трубку только при 500° начинаютъ разлагаться, превращаясь частью въ алдегиды и кетоны. Но если органическія окиси пропускать черезъ трубку, въ которой положенъ катализаторъ глиноземъ, то онѣ уже при 200°—300° обращаются въ метамерные съ ними алдегиды и кетоны.

α-Окиси готовились изъ хлоргидриновъ гликоловъ, которые въ свою очередь получались присоединеніемъ хлорноватистой кислоты къ этиленовымъ углеводородамъ, приготовленнымъ каталитическимъ разложеніемъ спиртовъ въ присутствіи глинозема.

α-Окиси осторожно нагрѣвались въ колбочкѣ и ихъ пары проходили черезъ маленькую стеклянную трубку, наполненную прокаленнымъ глиноземомъ, нагрѣваемую въ обыкновенномъ сушильномъ воздушномъ шкафчикѣ.

Окись этилена была получена изъ хлоргидрина моноацетингликола при нагрѣваніи послѣдняго съ ѣдкимъ кали. 10 гр. окиси этилена были пропущены черезъ трубку съ глиноземомъ въ теченіе 1 ч. 15 мин. при 200°. Полученная въ пріемникѣ жидкость въ количествѣ 6 грам. имѣла т. к. 20°—30° и возстанавливала моментально амміачный растворъ окиси серебра. При разбавленіи ея равнымъ объемомъ эфира и при пропусканіи амміака получена масса кристалловъ алдегидамміака съ т. пл. 76°—78°. Такимъ образомъ, окись этилена подъ вліяніемъ глинозема претер-

ѣваетъ каталитическое метамерное превращеніе въ уксусный алдегидъ:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \dot{C}H_2 \end{matrix} > O \rightarrow CH_3-CHO$$

Окись пропилена съ т. к. 34°—35° въ количествѣ 11 грам. была пропущена надъ прокаленнымъ глиноземомъ при 250°—260° въ теченіе 2 часовъ. Въ пріемникѣ получено 9 грам. жидкости, которая при перегонкѣ кипѣла главнымъ образомъ 50°—75° и небольшая часть перегналась до 140°. Продуктовъ осмоленія очень мало. Фракція 50°—75° съ реактивомъ Толленса дала зеркало; испытаніе на іодоформную реакцію указало незначительное количество ацетона. Эта фракція была обработана водной окисью серебра въ колбѣ съ обратно-поставленнымъ холодильникомъ. Послѣ суточнаго стоянія она была перегнана съ водянымъ паромъ, при чемъ отогнался въ ничтожныхъ количествахъ ацетонъ. Отфильтрованный отъ окиси серебра растворъ былъ подвергнутъ кристаллизаціи. Вымытая серебрянная соль въ количествѣ около 4 грам. оказалась солью пропіоновой кислоты:

0,4648 гр. соли дали при прокаливаніи 0,2783 гр. серебра.

Найдено Ag 59,88%

Вычислено для $C_3H_5O_2Ag$ 59,63%.

Слѣдовательно, окись пропилена претерпѣваетъ въ присутствіи глинозема каталитическое метамерное превращеніе главнымъ образомъ въ пропіоновый алдегидъ и отчасти въ ацетонъ:

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > O \rightarrow CH_3-CH_2COH \text{ и } CH_3-CO-CH_3$$

Окись изобутилена съ т. к. 50°—51,5° въ количествѣ 18 гр. была пропущена въ одномъ опытѣ при 400° черезъ большую стеклянную трубку съ глиноземомъ, помѣщенную въ газовой печи новой конструкціи. Въ другомъ опытѣ окись изобутилена проходила черезъ маленькую трубку съ глиноземомъ, помѣщенную въ воздушномъ шкафчикѣ, нагрѣтомъ до 310°. Результатъ одинъ и тотъ же. Собранная въ пріемникѣ жидкость имѣла т. к. 61°—70°. Прибавленіемъ къ послѣдней двусѣрнистой щелочи были получены кристаллы, которые разложеніемъ содой переведены въ изомасляный алдегидъ.

При обработкѣ послѣдняго свѣжеосажденной окисью серебра, была получена серебрянная соль изомасляной кислоты:

0,3636 гр. соли при прокаливаніи дали 0,1999 гр. Ag.
0,7562 гр. » » » » 0,4186 гр. Ag.

Найдено Ag . . . 55,00% и 55,35%.
Вычислено для $C_4H_7O_2Ag$ . . 55,38%.

Слѣдовательно, окись изобутилена подъ вліяніемъ глинозема претерпѣваетъ каталитическое метамерное превращеніе въ изомасляный алдегидъ:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} > C \begin{array}{c} \diagdown \\ | \\ CH_2 \diagup \end{array} > O \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} > CH-CHO$$

Окись триметилэтилена, содержащая небольшое количество окиси гемъ-метилэтилэтилена, съ т. к. 73°—76°, въ количествѣ 10 гр. была пропущена черезъ трубку съ глиноземомъ при 250°—260° въ теченіе 2 ч. 30 м. Въ пріемникѣ собрано 8,5 гр. жидкости, которая перегонялась при 73°—90°. Изъ нея выдѣлена фракція 90°—98°, дававшая черезъ нѣкоторое время кристаллы съ двусѣрнистой щелочью и возстанавливающая серебро изъ амміачнаго раствора окиси серебра.

Такимъ образомъ, окись триметилэтилена подъ вліяніемъ глинозема претерпѣваетъ каталитическое метамерное превращеніе въ метилизопропилкетонъ; что же касается окиси гемъ-метилэтилэтилена, находящейся въ небольшомъ количествѣ въ исходной окиси, то она переходитъ въ гемъ-метилэтилуксусный алдегидъ:

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \diagup \\ C \\ | \quad > O \\ HC \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} > CH-CO-CH_3 ; \quad \begin{array}{c} CH_3 \quad C_2H_5 \\ \diagdown \diagup \\ C \\ | \quad > O \\ CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5 \end{array} > CH-CHO$$

Если окиси пропускать черезъ стеклянную трубку, не помѣщая въ послѣднюю катализатора глинозема, то при 300° не замѣтно никакого превращенія окисей въ алдегиды и кетоны; это превращеніе начинается только при 500°, но и при этой температурѣ еще не наступаетъ разложенія продуктовъ реакціи, и потому не замѣтно выдѣленія газовъ; при 600° идетъ энергичное превращеніе окисей въ алдегиды и кетоны, но при этой температурѣ уже идетъ и сильное разложеніе образовавшихся продуктовъ метамернаго превращенія, вслѣдствіе чего наблюдается сильное выдѣленіе газовъ.

Опыты разложенія въ стеклянной трубкѣ безъ катализаторовъ были сдѣланы только съ окисью амилена.

23 гр. окиси амилена въ продолженіе 2 ч. 15 мин. пропущены черезъ стеклянную трубку при 500°. Выдѣленіе газовъ ничтожное. Въ пріемникѣ собрана жидкость съ т. к. 86°—98°; проба реактивомъ Толленса показала присутствіе незначительнаго количества алдегида. Проба двусѣрнистой щелочью по прошествіи сутокъ дала кристаллы. Такимъ образомъ, при 500° уже начинается превращеніе окиси амилена въ алдегидъ и кетонъ.

22 гр. окиси амилена были пропущены въ теченіе 50 минутъ черезъ стеклянную трубку при 600°. Выдѣлилось 6 литровъ газовъ слѣдующаго состава:

C_nH_{2n} 32,3%; CO_2 0,6%; CO 29,6%; C_nH_{2n+2} и H_2 37,5%.

Въ пріемникѣ собрано 10 гр. жидкости, переходящей отъ 50°—100°. Пробы указали на присутствіе метилизопропилкетона и метилэтилуксуснаго алдегида. Часть фракціи около 3 грам. была обработана влажной окисью серебра. Полученная серебрянная соль была проанализирована:

0,2496 гр. серебрянной соли дали при прокаливаніи 0,1292 гр. Ag.

Найдено . . . . 51,80% Ag.
Вычислено для $C_5H_{11}O_2Ag$. 51,65% Ag.

Въ литературѣ было извѣстно метамерное превращеніе α-окисей въ алдегиды и кетоны подъ вліяніемъ хлористаго цинка, которое впервые было замѣчено Каширскимъ [1]) и подробно изслѣдовано К. А. Красускимъ [2]), который указалъ также на превращеніе окисей въ алдегиды и кетоны также и подъ вліяніемъ хлористаго свинца. Хлористый цинкъ и хлористый свинецъ въ этихъ метамерныхъ превращеніяхъ подобно глинозему играютъ роль катализаторовъ.

8-го мая 1903 г.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 13, 76.
[2]) Ж. Р. Х. О. 34, 542.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Политехническаго Института.

2. Объ эфиратахъ галоидныхъ соединеній магнія.

Б. Н. Меншуткина.

Реакція дѣйствія магнія на эфирный растворъ бромистаго этилена впервые изслѣдована гг. Тиссье и Гриньяромъ [1]). Они получили не ожидавшіяся магнійорганическія соединенія, но этиленъ и бромистый магній, «выдѣлявшійся изъ эфира и кристаллизовавшійся по окончаніи реакціи въ объемистыхъ кристаллахъ». Повторяя эту реакцію я скоро убѣдился, что эти объемистые кристаллы являются не «безводнымъ бромистымъ магніемъ» (bromure de magnésium anhydre), но соединеніемъ бромистаго магнія съ эфиромъ [2]).

Свойства такихъ соединеній, эфиратовъ, какъ я буду ихъ называть, еще совершенно не извѣстны, почему я и рѣшилъ подвергнуть ихъ изученію. Результаты изслѣдованія растворимости двуэфирата бромистаго магнія и двуэфирата іодистаго магнія въ эфирѣ и являются предметомъ этой статьи.

I. Двуэфиратъ бромистаго магнія $MgBr_2 . 2Э$.

Полученіе. Эфираты бромистаго магнія получаются какъ при дѣйствіи магнія на эфирный растворъ бромистаго этилена, такъ и при взаимодѣйствіи магнія, брома и эфира [3]). Дѣйствіе магнія на эфирный растворъ бромистаго этилена достаточно подробно описано у Тиссье и Гриньяра, и къ ихъ описанію я ничего прибавлять не буду; скажу лишь нѣсколько словъ о второмъ способѣ, примѣнявшемся почти исключительно, такъ какъ онъ болѣе гарантируетъ чистоту получающихся продуктовъ. Къ сухому магнію въ порошкѣ подъ слоемъ сухого же эфира (сохранялся надъ натріемъ: какъ показалъ Либенъ [4]), эфиръ не измѣняется въ присутствіи натрія) прибавляется по каплямъ бромъ. Разъ начав-

---

[1]) Tissier et Grignard. C. R. 132, 835.
[2]) Б. Меншуткинъ, Ж. Р. Х. О. 35, 177.
[3]) Н. Зелинскій, Ж. Р. Х. О. 35, 401.
[4]) Lieben, Berl. Ber. 4, 758.

шись, реакція идетъ бурно, такъ что надо все время колбу охлаждать ледяной водою, иначе реагирующая масса можетъ быть выброшена.

По окончаніи реакціи картина какъ при первомъ, такъ и при второмъ способѣ совершенно одинакова: надъ непрореагировавшимъ магніемъ, котораго всегда полезно брать избытокъ, находятся два жидкихъ слоя, изъ которыхъ тяжелый нижній слой при охлажденіи начинаетъ кристаллизоваться. Кристаллизація идетъ очень характерно: разъ образовавшійся кристалликъ садится на дно колбы; по мѣрѣ того, какъ онъ растетъ и вокругъ него образуются новые кристаллики, съ плоскостей ихъ поднимаются струйками мельчайшія капельки эфирнаго раствора, проходятъ черезъ незакристаллизовавшійся еще нижній слой и увеличиваютъ собою верхній слой. Такое выдѣленіе эфирнаго раствора вполнѣ естественно: какъ мы увидимъ, нижній слой при комнатной температурѣ заключаетъ около 71°/₀ $MgBr_2 . 2Э$, (черезъ Э я обозначаю этиловый эфиръ $(C_2H_5)_2O$); при кристаллизаціи двуэфирата, слѣдовательно, освобождаются 29°/₀ эфира, который въ видѣ раствора и поднимается наверхъ, не смѣшиваясь съ нижнимъ слоемъ. Все время кристаллизаціи составъ какъ верхняго, такъ и нижняго слоевъ остается постояннымъ; кристаллизація кончается, когда нижняго слоя не остается вовсе.

Кристаллы кристаллизуются, повидимому, въ ромбической системѣ [1]) и представляютъ собою двуэфиратъ бромистаго магнія, $MgBr_2 . 2Э$, какъ доказывается слѣдующими анализами:

1. 0,3196 гр. вещества дали при осажденіи растворомъ азотносеребряной соли количество $AgBr$, отвѣчающее 0,1531 гр. Br.

2. 0,2234 гр. при титрованіи по способу Фольгарда потребовали 13,35 куб. сант. $AgNO_3$ (1 куб. сант. соотвѣтствуетъ 0,007993 гр. Br).

3. 0,4752 гр. дали 0,1590 гр. $Mg_2P_2O_7$.

4. 0,5307 гр. вещества при сожженіи въ открытой трубкѣ съ CuO дали 0,2919 гр. H_2O и 0,5533 гр. CO_2. Въ лодочкѣ осталось 0,0630 гр. MgO.

	Получено				Требуется по теоріи	
	1	2	3	4	для $MgBr_2 . 2Э$:	
Br	47,9	47,8			Br	48,09
Mg			7,32		Mg	7,35
C				28,43	C	28,88
H				6,1	H	6,06
MgO				11,87	MgO	12,15

[1]) Кристаллографическое изслѣдованіе ихъ будетъ произведено при первой возможности.

Сохранять кристаллы двуэфирата можно только подъ эфирнымъ растворомъ ихъ и при невысокихъ температурахъ: при комнатной они уже начинаютъ понемногу оплавляться и расплываются подъ эфиромъ; объ этомъ будетъ подробнѣе сказано ниже. Съ водою двуэфиратъ реагируетъ съ сильнымъ шипѣніемъ: происходитъ разложеніе съ выдѣленіемъ эфира. На воздухѣ онъ тоже быстро разлагается, такъ что брать навѣски для анализа не легко. При нагрѣваніи на водяной банѣ двуэфиратъ легко теряетъ одну частицу эфира; то же наблюдается и въ эксикаторѣ, при чемъ вторая частица эфира уходитъ очень медленно. Аналогичное явленіе наблюдалъ и Гриньяръ при попыткахъ приготовить безэфирный іодистый магнійэтилъ [1]) и другія магнійорганическія соединенія.

Растворимость $MgBr_2.2Э$ въ эфирѣ.

При опредѣленіи растворимости можно пользоваться двумя способами: аналитическимъ и способомъ В. Ф. Алексѣева, который можетъ быть названъ синтетическимъ.

Первый способъ, заключающійся въ опредѣленіи состава насыщеннаго при данной температурѣ раствора, я примѣнялъ во всѣхъ случаяхъ, когда температура была не выше 35°. Растворъ вводился въ отвѣшенную шариковую трубку; послѣ запаиванія и вторичнаго взвѣшиванія трубка разбивалась въ склянкѣ съ водой и бромистый магній титровался по способу Фольгарда азотносеребряной солью и роданистымъ аммоніемъ. Присутствіе эфира не вредитъ точности титрованія, какъ я убѣдился многочисленными опытами. Для контроля иногда концентрацію раствора я опредѣлялъ такъ: отвѣшенное количество раствора испарялось въ платиновомъ тиглѣ; когда весь эфиръ улеталъ, тигель прокаливался на паяльной горѣлкѣ, пока эфиратъ не переходилъ въ окись магнія; это ясно видно по прекращенію выдѣленія паровъ брома. При анализахъ двуэфирата я пользовался этимъ методомъ для опредѣленія магнія; способъ оказался пригоднымъ и здѣсь, но такъ какъ титрованіе азотносеребряной солью проще, то я и примѣнялъ его почти исключительно. Привожу для сравненія два анализа раствора двуэфирата въ эфирѣ при 20,3°: по обоимъ способамъ получаются одинаковыя числа.

1. 1,6294 гр. раствора дали 0,0104 гр. MgO, слѣд. растворъ содержалъ 2,91% $MgBr_2$ или 5,24% $MgBr_2.2Э$.

2. 1,1408 гр. раствора потребовали 3,60 куб. сант. раствора $AgNO_3$ (1 куб. сант. соотв. 0,0079 гр. Br), т. е. растворъ содержалъ 2,87% $MgBr_2$ или 5,17% $MgBr_2.2Э$.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [7] 24, 441.

При анализѣ растворовъ необходимо, чтобы они были насыщенными. Для этого: 1) всегда подъ растворомъ находилось большое количество растворяемаго вещества, 2) опытнымъ путемъ опредѣлено для нѣсколькихъ температуръ время наступленія равновѣсія между растворомъ и растворимымъ: послѣ перваго опредѣленія черезъ нѣкоторое время производилось при частомъ взбалтываніи и помѣшиваніи (при той же температурѣ) второе, дававшее обыкновенно тотъ же результатъ. Температура опредѣлялась по дѣленному на 0,2° термометру, провѣренному въ Палатѣ мѣръ и вѣсовъ.

Во всѣхъ случаяхъ, когда температура опыта была выше 35°, растворимость опредѣлялась по способу В. Ф. Алексѣева [1]). Этотъ способъ былъ предложенъ авторомъ для опредѣленія взаимной растворимости жидкостей и заключается въ слѣдующемъ. Навѣски обѣихъ жидкостей запаиваются въ небольшія трубочки; затѣмъ вся трубочка нагрѣвается до исчезновенія двухъ слоевъ и охлаждается; наблюдаются температура появленія мути—перваго признака раздѣленія жидкости на два слоя—и исчезновенія мути при повышеніи температуры. Средняя изъ этихъ двухъ и есть температура, при которой взятая смѣсь даетъ насыщенный растворъ. Для жидкостей способъ прекрасенъ, такъ какъ явленія образованія и исчезанія мути наблюдаются отчетливо и разница температуръ достигаетъ лишь нѣсколькихъ десятыхъ градуса; другое дѣло, когда наблюдается растворимость твердаго тѣла въ небольшомъ количествѣ растворителя. Тутъ надо наблюдать температуры начинающагося наростанія и плавленія небольшого кристаллика, и разница между этими температурами достигаетъ иногда до двухъ градусовъ.

Свойства веществъ, съ которыми я работалъ—двуэфирата, легко разлагающагося на воздухѣ, и эфира, неизбѣжно хоть отчасти улетающаго при запаиваніи трубочекъ, заставили меня нѣсколько видоизмѣнить способъ В. Алексѣева. А именно, я помѣщалъ въ взвѣшенную трубочку двуэфиратъ и эфиръ, взятые приблизительно въ нужныхъ отношеніяхъ, быстро запаивалъ и взвѣшивалъ ее; послѣ опредѣленій температуръ трубочка разбивалась въ склянкѣ съ водою и содержаніе $MgBr_2$ опредѣлялось обычнымъ путемъ, титрованіемъ.

Описавъ въ общихъ чертахъ способы, примѣнявшіеся для опредѣленія растворимости, перейду къ результатамъ, полученнымъ для двуэфирата бромистаго магнія.

---

[1]) В. Алексѣевъ. О растворахъ, *1885*, стр. 6 и 39.

1. Растворимость $MgBr_2.2Э$ въ эфирѣ.

№	Температура.	Содержаніе въ растворѣ $MgBr_2$	$MgBr_2.2Э$
1	— 8°	0,6 %	1,08%
2	0°	0,8 »	1,44 »
3	+ 2°	0,91 »	1,6 »
4	10°	1,27 »	2,3 »
5	14° [1])	1,65 »	2,97 »
		1,64 »	2,95 »
6	16°	1,93 »	3,48 »
7	17,2°	2,2 »	3,96 »
8	19°	2,59 »	4,67
9	20,3°	2,87 »	5,17 »
10	22°	3,22 »	5,80 »

При 22,8° двуэфиратъ бромистаго магнія плавится подъ своимъ эфирнымъ растворомъ. Обыкновенно, однако, темп. плавленія его лежитъ ниже: на нее, также какъ и на растворимость, сильно вліяетъ свѣжесть кристалловъ. Когда двуэфиратъ лежитъ подъ эфирнымъ растворомъ, то уже черезъ 2—3 дня при 15°, а при 18°—19° гораздо скорѣе, кристаллы его начинаютъ терять рѣзкія очертанія, округляются и какъ бы оплавляются; скоро появляется второй жидкій слой, постепенно увеличивающійся. Вмѣстѣ съ тѣмъ и растворимость сильно возрастаетъ. Такъ, при 15° насыщенный растворъ свѣжаго двуэфирата заключаетъ 1,79% $MgBr_2$ или 3,22% $MgBr_2.2Э$; тотъ же двуэфиратъ, расплавленный и затѣмъ охлажденный, далъ кристаллы, насыщенный растворъ которыхъ черезъ нѣсколько дней заключалъ уже (при 15°) 3,05% $MgBr_2$ или 5,5% $MgBr_2.2Э$. Это явленіе нужно приписать образованію нижняго слоя, обладающаго бо̀льшей растворимостью въ эфирѣ. Всѣ данныя, приведенныя выше, относятся къ только-что приготовленнымъ кристалламъ, измельченнымъ подъ эфиромъ съ помощью стеклянной палочки. Къ такимъ же кристалламъ относится и темп. плавленія 22,8°.

Расплавленный подъ эфирнымъ растворомъ двуэфиратъ бромистаго магнія, т. е. растворъ эфира въ двуэфиратѣ, я буду въ дальнѣйшемъ называть **н и ж н и м ъ** слоемъ; онъ всегда является въ видѣ тяжелаго, безцвѣтнаго, современемъ желтѣющаго масла, лежащаго подъ верхнимъ слоемъ—растворомъ въ эфирѣ нижняго слоя. Удѣльный вѣсъ нижняго слоя довольно значителенъ:

1. При 17° вѣсъ воды въ пикнометрѣ 1,0141 гр.; вѣсъ нижняго слоя 1,1792 гр.
2. При 30° » » » » 1,0112 гр. » » » 1,1621 гр.

Отсюда $d_{17}^{17} = 1,1628$; $d_{30}^{30} = 1,1492$.

[1]) Первое опредѣленіе сдѣлано черезъ 20 минутъ, второе черезъ 3 часа послѣ начала опыта.

Итакъ, исходя изъ твердаго двуэфирата и эфирнаго раствора его, мы при 22,8° перешли къ двумъ жидкимъ слоямъ; вотъ составъ этихъ взаимнорастворяющихся слоевъ при разныхъ температурахъ:

2. Составъ нижняго слоя (раствора эфира въ двуэфиратѣ).

		Содержаніе	
№	Температура.	$MgBr_2$	$MgBr_2.2Э$
1	— 9°	41,8%	75,3 %
2	0°	41,0 »	73,87 »
3	+ 5,5°	40,5 »	73,0 »
4	14°	39,8 »	71,8 »
5	21°	39,3 »	70,8 »
6	31,5°	38,5 »	69,4 »
7	34°	38,3 »	69,0 »
8	38°	38,1 »	68,6 »
9	51°	37,6 »	67,7 »
10	61°	38,1 »	68,6 »
11	88°	39,2 »	70,6 »
12	100°	39,7 »	71,6 »

Въ №№ 1—7 составъ опредѣленъ аналитически, въ №№ 8—12 по способу В. Алексѣева. Кромѣ того, для нижняго слоя при темп. 19° произведено сожженіе:

1. 0,5211 гр. вещества при сожженіи съ окисью мѣди въ открытой трубкѣ дали 0,4005 гр. H_2O и 0,7489 гр. CO_2.

2. 0,7344 гр. вещества потребовали при титрованіи по способу Фольгарда 31,45 куб. сант. раствора $AgNO_3$, что отвѣчаетъ 34,23% Br (= 39,45% $MgBr_2$, или 71,1% $MgBr_2.2Э$).

	Получено 1	Получено 2	Требуется для $MgBr_2.3,84Э$
C	39,19		39,38
H	8,54		8,25
Br		34,23	34,11

3. Составъ верхняго слоя (раствора нижняго слоя въ эфирѣ).

		Содержаніе	
№	Температура.	$MgBr_2$	$MgBr_2.2Э$
1	— 16°	1,77%	3,19%
2	0°	2,4 »	4,32 »
3	+ 4°	2,55 »	4,6 »
4	10,4°	2,88 »	5,2 »
5	15,4°	3,15 »	5,6 »
6	17,6°	3,25 »	5,9 »
7	24,2°	3,57 »	6,45 »
8	31,4°	3,88 »	7,0 »
9	19°	3,4 »	6,2 »
10	41°	4,4 »	8,19 »
11	65°	5,9 »	10,7 »
12	100°	6,06 »	11,07 »

Составъ для №№ 1—8 опредѣленъ анализомъ, для №№ 9—12 по способу В. Алексѣева. При 19° опредѣленіе сдѣлано для сравненія данныхъ способа В. Ф. Алексѣева съ данными прямого опредѣленія. Въ предѣлахъ точности титрованія результаты тождествены.

Нижній слой все время мѣняетъ свой составъ съ температурой; его нельзя считать за какое-либо опредѣленное соединеніе бромистаго магнія съ эфиромъ (въ предварительномъ сообщеніи [1]) я высказалъ предположеніе, что это—соединеніе $MgBr_2.4Э$; такой составъ нижній слой имѣетъ только около 35° и 65°). При 50°—55° составъ нижняго слоя начинаетъ рѣзко измѣняться въ сторону увеличенія содержанія двуэфирата.

Верхній слой тоже все время мѣняетъ свой составъ; выше 60° составъ его измѣняется уже очень мало.

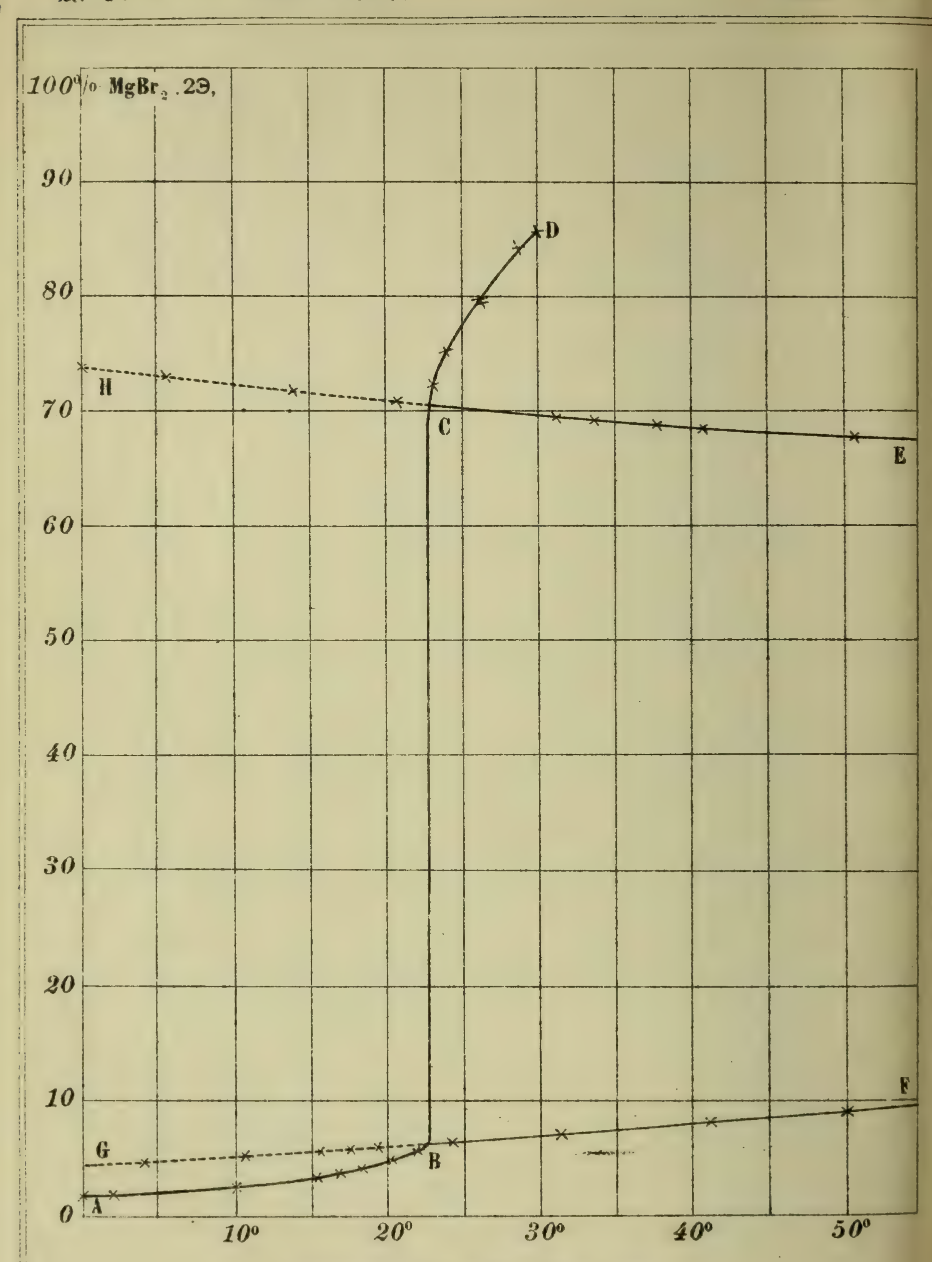
Оба эти несмѣшивающіеся раствора могутъ быть охлаждены значительно ниже температуры кристаллизаціи, т. е. 22,8°, но они находятся тогда въ состояніи малоустойчиваго равновѣсія: достаточно бросить кристалликъ двуэфирата, чтобы вызвать кристаллизацію. При этомъ температура кристаллизующагося раствора сразу поднимается до 22,8°—понятно, если охлажденіе было не слишкомъ велико, напр., до 14°—15°: явленіе, аналогичное переходу въ твердое состояніе переохлажденныхъ жидкостей.

Необходимо еще отмѣтить, что ниже 22,8° могутъ существовать, какъ это видно изъ таблицъ растворимости 1 и 3, два раствора двуэфирата разной концентраціи: это то самое явленіе, которое впервые наблюдалъ В. Ф. Алексѣевъ [2]) на водныхъ растворахъ твердой и расплавленной подъ водой салициловой кислоты и назвалъ «изомеріей растворовъ». Понятно, объ «изомеріи» растворовъ тутъ не можетъ быть рѣчи: въ одномъ случаѣ растворъ твердаго двуэфирата въ эфирѣ, въ другомъ—растворъ нижняго слоя (раствора эфира въ двуэфиратѣ) въ эфирѣ. Послѣдній, какъ уже было сказано, ниже 22,8° находится въ состояніи малоустойчиваго равновѣсія и можетъ существовать только въ отсутствіи зародыша кристалла двуэфирата.

Двуэфиратъ бромистаго магнія можетъ плавиться подъ эфиромъ и при болѣе высокихъ температурахъ, чѣмъ 22,8°. Для этого необходимо, чтобы количество эфира, находящееся въ соприкосновеніи съ твердымъ двуэфиратомъ, было меньше, чѣмъ заключаю-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 35, 177.
[2]) Ж. Р. Х. О. 16, *1884*.



Растворимость $MgBr_2 . 2Э$ въ эфирѣ.
По ординатамъ отложено содержаніе въ растворахъ $MgBr_2 . 2Э$, по абсциссамъ-температура.

Къ статьѣ Б. Меншуткина.

Автолит. Ф Кремера, Спб.

шееся въ нижнемъ слоѣ при 22,8°. Растворимость твердаго двуэфирата при постепенно уменьшающихся количествахъ эфира прослѣжена до 30°.

4. Растворимость твердаго $MgBr_2.2Э$ выше 22,8°.

№	Температура.	Содержаніе въ растворѣ $MgBr_2$.	$MgBr_2.2Э$.
1	23°	40,1%	72,3%
2	24°	41,8 »	75,3 »
3	26°	44,08%	79,5 »
4	28,5°	46,7 »	84,2 »
5	30°	47,4 »	85,5 »

Эта серія опредѣленій растворимости должна была бы кончаться при температурѣ плавленія чистаго двуэфирата; но если взять эфира чуть меньше, чѣмъ въ послѣднемъ опредѣленіи (№ 5), то уже плавленіе наблюдать не удается: двуэфиратъ при нагрѣваніи разлагается, образуется одноэфиратъ и выдѣляется эфиръ. То же происходитъ и при нагрѣваніи чистаго эфирата въ запаянной трубкѣ между 50°—60°; онъ не плавится.

На основаніи приведенныхъ опытныхъ данныхъ является возможнымъ построить діаграмму растворимости двуэфирата бромистаго магнія въ эфирѣ, что и сдѣлано на приложенной таблицѣ III. Здѣсь по ординатамъ отложено содержаніе въ растворахъ $MgBr_2.2Э$, такъ что 100% отвѣчаетъ чистому двуэфирату, 0%—соотвѣтствуетъ 100% эфира. Температуры отложены по абсциссамъ.

AB-растворимость твердаго двуэфирата въ эфирѣ, *B*-точка плавленія его подъ эфирнымъ растворомъ; съ этого момента начинаютъ существовать два жидкихъ слоя. Составъ нижняго (раствора эфира въ двуэфиратѣ) изображенъ линіей *HE*, составъ верхняго слоя (раствора нижняго слоя въ эфирѣ) *GF*. Части кривыхъ, лежащія ниже 22,8°, *HC* и *GB*, сдѣланы прерывными, чтобы показать, что растворы находятся здѣсь въ состояніи малоустойчиваго равновѣсія. Параллельная оси ординатъ *CB* даетъ температуру плавленія двуэфирата 22,8°, въ присутствіи любыхъ количествъ эфира, начиная отъ *C*; если количество эфира меньше, то температура плавленія повышается по кривой *CD*, растворимости твердаго двуэфирата выше 22,8°.

Во всей области, лежащей влѣво отъ *ABCD*, въ устойчивомъ равновѣсіи находится твердая фаза, въ малоустойчивомъ—жидкія *HC* и *GB*; существованіе двухъ жидкихъ слоевъ въ состояніи устойчиваго равновѣсія возможно только въ предѣлахъ темпера-

туры и концентраціи, ограниченныхъ линіями *ECBF*. Подробнѣе будетъ разобрана сходная съ этой діаграмма растворимости въ въ эфирѣ двуэфирата іодистаго магнія.

II. Двуэфиратъ іодистаго магнія $MgJ_2.2Э$.

Полученіе. Двуэфиратъ іодистаго магнія получается проще всего взаимодѣйствіемъ магнія, іода и эфира [1]). Обыкновенно іодъ подсыпался къ порошку магнія подъ слоемъ сухого эфира при тщательномъ охлажденіи колбы ледяной водой. По окончаніи реакціи получаются два жидкихъ слоя, изъ которыхъ нижній очень быстро уже при незначительномъ охлажденіи закристаллизовывается въ безцвѣтные кристаллы двуэфирата іодистаго магнія. И здѣсь, какъ у $MgBr_2.2Э$, наблюдаются при кристаллизаціи тѣ же характерныя струйки эфирнаго раствора, поднимающагося съ граней кристалловъ и увеличивающаго верхній слой. Соединеніе $MgJ_2.2Э$ получено и описано, почему я произвелъ лишь 2 опредѣленія іода, обыкновеннымъ вѣсовымъ путемъ и титрованіемъ, чтобы убѣдиться, не мѣшаетъ ли точности послѣдняго присутствіе эфира.

Анализъ кристалловъ, прожатыхъ въ бумагѣ.

1) 0,2730 гр. дали при осажденіи азотносеребряной солью количество AgJ, отвѣчающее 0,16162 гр. J.

2) 0,4818 гр. потребовали при титрованіи по способу Фольгарда 22,8 к. сант. $AgNO_3$ (1 куб. сант. отвѣчаетъ 0,012535 гр. J).

	Получено: 1	2	По теоріи требуется для $MgJ_2.2Э$
J	59,2	59,3	59,53

Кристаллы двуэфирата съ шипѣніемъ разлагаются водою, на воздухѣ расплываются еще быстрѣе, чѣмъ двуэфиратъ бромистаго магнія; вообще, по сравненію съ послѣднимъ, двуэфиратъ іодистаго магнія является соединеніемъ непрочнымъ. Уже черезъ нѣсколько часовъ безцвѣтные кристаллы начинаютъ желтѣть, эфирный растворъ надъ ними тоже желтѣетъ и мутится отъ выдѣленія какого-то соединенія, въ эфирѣ, повидимому, не растворимаго, составъ котораго пока еще не установленъ вполнѣ точно. Въ эксикаторѣ кристаллы тоже желтѣютъ черезъ 3—4 часа, а черезъ день замѣтенъ выдѣляющійся іодъ.

Растворимость $MgJ_2.2Э$ въ эфирѣ.

Всѣ опредѣленія растворимости двуэфирата въ эфирѣ сдѣланы

[1]) Н. Зелинскій, Ж. Р. Х. О. **35**, 400.

съ только-что приготовленнымъ безцвѣтнымъ веществомъ, совершенно также, какъ это было описано для $MgBr_2.2Э$ (стр. 612), т. е. путемъ анализа насыщенныхъ растворовъ при температурахъ ниже 35°, а выше — по способу В. Ф. Алексѣева, въ запаянныхъ трубочкахъ съ послѣдующимъ анализомъ.

1. Растворимость $MgJ_2.2Э$ въ эфирѣ.

№	Температура.	Содержаніе въ растворѣ MgJ_2.	$MgJ_2.2Э$.
1	5,4°	1,45%	2,2%
2	11,8°	2,43 »	3,7 »
3	15,6°	3,46 »	5,3 »
4	18,1°	5,4 »	8,3 »
5	20,4°	7,55 »	11,6 »
6	22,2°	11,28 »	17,3 »

Растворимость твердаго эфирата растетъ съ повышеніемъ температуры значительно быстрѣе, чѣмъ $MgBr_2.2Э$, особенно вблизи температуры плавленія подъ эфирнымъ растворомъ, которая лежитъ для $MgJ_2.2Э$ при 23,6°. При этой температурѣ мы опять имѣемъ два несмѣшивающихся жидкихъ слоя: нижній—растворъ эфира въ двуэфиратѣ, и верхній—растворъ нижняго слоя въ эфирѣ. При изученіи взаимной растворимости этихъ слоевъ сразу бросается въ глаза рѣзкое отличіе отъ двуэфирата бромистаго магнія: здѣсь существуетъ температура, выше которой оба слоя смѣшиваются во всѣхъ отношеніяхъ и даютъ однородный растворъ. Температура эта 38,5°: это — критическая температура для взаимной растворимости обоихъ слоевъ. Вотъ составъ ихъ при разныхъ температурахъ.

2. Составъ нижняго слоя (раствора эфира въ двуэфиратѣ іодистаго магнія).

№	Температура.	Содержаніе MgJ_2.	$MgJ_2.2Э$.
1	14,8°	35,5%	54,4%
2	17,6°	35,5 »	54,4 »
3	20°	35,8 »	54,8 »
4	28,4°	35,5 «	54,4 »
5	33°	35,7 »	54,7 »
6	35°	35,3 »	54,1 »

3. Составъ верхняго слоя (раствора нижняго слоя въ эфирѣ).

№	Температура.	Содержаніе MgJ_2.	$MgJ_2.2Э$.
1	17,6°	13,57%	20,8%
2	23,2°	14,4 »	22,1 »
3	24,4°	14,6 »	22,4 »
4	32,4°	15,82 »	24,2 »

4. Составъ растворовъ въ критической области.

№	Температура.	Содержаніе MgJ_2.	Содержаніе $MgJ_2.2Э$.
1	37,4°	19,4%	29,3%
2	38,5°	22,45%	34,4 »
3	38,5°	26,07 »	39,9 »
4	38,5°	29,8 »	45,7 »
5	38°	32,8 »	50,3 »

Составъ расплавленнаго подъ эфирнымъ растворомъ двуэфирата іодистаго магнія (нижняго слоя) въ предѣлахъ ошибокъ опыта не измѣняется съ температурой; содержаніе іода—въ среднемъ 32,5%—отвѣчаетъ приблизительно формулѣ $MgJ_2.6,8Э$. Эфирный растворъ нижняго слоя, т. е. верхній слой, увеличиваетъ концентрацію съ повышеніемъ температуры.

Оба раствора возможно переохладить ниже 23,6°, но лишь незначительно; мнѣ не удавалось охладить ихъ ниже + 15°. Обыкновенно же гораздо раньше наступаетъ самопроизвольная кристаллизація двуэфирата, сопровождающаяся повышеніемъ температуры. Эту склонность къ кристаллизаціи можно вѣроятно объяснить большой разницей въ составѣ насыщенныхъ растворовъ твердаго и расплавленнаго подъ эфирнымъ растворомъ двуэфирата іодистаго магнія: при 15°, напр., разница эта достигаетъ 15% $MgJ_2.2Э$, между тѣмъ какъ у двуэфирата бромистаго магнія она всего лишь 2,1% $MgBr_2.2Э$.

Въ критической области наблюденія затрудняются, какъ явленіями опалесценціи [1]), иногда довольно значительными, такъ и разложеніемъ растворовъ съ образованіемъ того бѣлаго соединенія, о которомъ я уже упоминалъ. Впрочемъ если исходить изъ прозрачныхъ, отстоявшихся растворовъ и быстро вести опытъ, т. е. сразу помѣщать запаянныя трубочки въ водяную ванну съ температурой, близкой къ критической, то разложеніе въ теченіе тѣхъ 10—15 минутъ, которыя требуются для опыта, незначительно и не мѣшаетъ наблюденію.

Критическую концентрацію можно опредѣлить по закону прямолинейности діаметра Калльетэ и Матіаса. В. Ф. Алексѣевъ, а потомъ В. Ротмундъ [2]) показали, что законъ этотъ вполнѣ приложимъ къ взаимнорастворяющимся жидкостямъ, обладающимъ верхней критической температурой; на таблицѣ IV опредѣлена та-

[1]) Ср. Д. П. Коноваловъ, Ж. Р. Х. О. **34**, 738.

[2]) V. Rothmund. Zeit. phys. Chemie, **26**, 473—474.

кимъ образомъ критическая концентрація. Для этого взяты середины отрѣзковъ ординатъ, лежащихъ между точками, выражающими составъ нижняго и верхняго слоевъ при одной и той же температурѣ; эти среднія точки лежатъ на одной прямой *GE*, продолженіе которой пересѣкаетъ кривую растворимости въ критической области въ точкѣ критической концентраціи. Эта концентрація—около 40,3⁰/₀ MgJ_2.2Э при температурѣ 38,5°.

Для твердаго двуэфирата іодистаго магнія удалось прослѣдить кривую растворимости въ небольшихъ количествахъ эфира—для растворовъ содержащихъ меньше 46⁰/₀ эфира—до конца, т. е. до температуры плавленія чистаго двуэфирата. Вотъ эти данныя:

5. Растворимость MgJ_2.2Э выше 23,6°.

№	Температура.	Содержаніе MgJ_2.	Содержаніе MgJ_2.2Э.
1	24,5°	47,65⁰/₀	73,0⁰/₀
2	26°	50,1 »	76,7 »
3	28	50,9 »	78,0 »
4	31,5°	54,5 »	83,6 »
5	35,5°	57,4 »	87,95 »
6	40,5°	58,5 »	89,6 »
7	45°	61,0 »	93,5 »
8	50°	64,3 »	98,5 »
9	51,5°	64,99 »	99,55 »

Гигроскопичность двуэфирата и несовершенства метода сильно затрудняютъ здѣсь наблюденія; общій характеръ кривой, однако, несомнѣненъ. Температуры, помѣщенныя въ таблицѣ, среднія изъ температуры начинающагося плавленія и температуры начинающагося наростанія оставшагося нерасплавленнымъ кристаллика; эти двѣ температуры почти во всѣхъ случаяхъ отличались на 1°—2°. Послѣднее данное № 9 относится къ почти чистому двуэфирату: анализъ показалъ содержаніе въ немъ 59,3⁰/₀ іода вмѣсто 59,53⁰/₀, требуемыхъ теоріей для MgJ_2.2Э.

На таблицѣ IV для большей наглядности я представилъ графически всѣ опредѣленія растворимости двуэфирата іодистаго магнія; діаграмма даетъ понятіе объ условіяхъ, въ которыхъ могутъ существовать различные растворы двуэфирата въ эфирѣ.

Общій видъ діаграммы вполнѣ отвѣчаетъ случаю, впервые выведенному В. Ф. Алексѣевымъ для растворимости твердой и расплавленной подъ водой бензойной кислоты въ водѣ [1]). Такую же

[1]) В. Алексѣевъ. О растворахъ. *1885*, стр. 41.

діаграмму привелъ затѣмъ и В. Ротмундъ для растворимости резорцина (твердаго и расплавленнаго подъ бензоломъ) въ бензолѣ [1]).

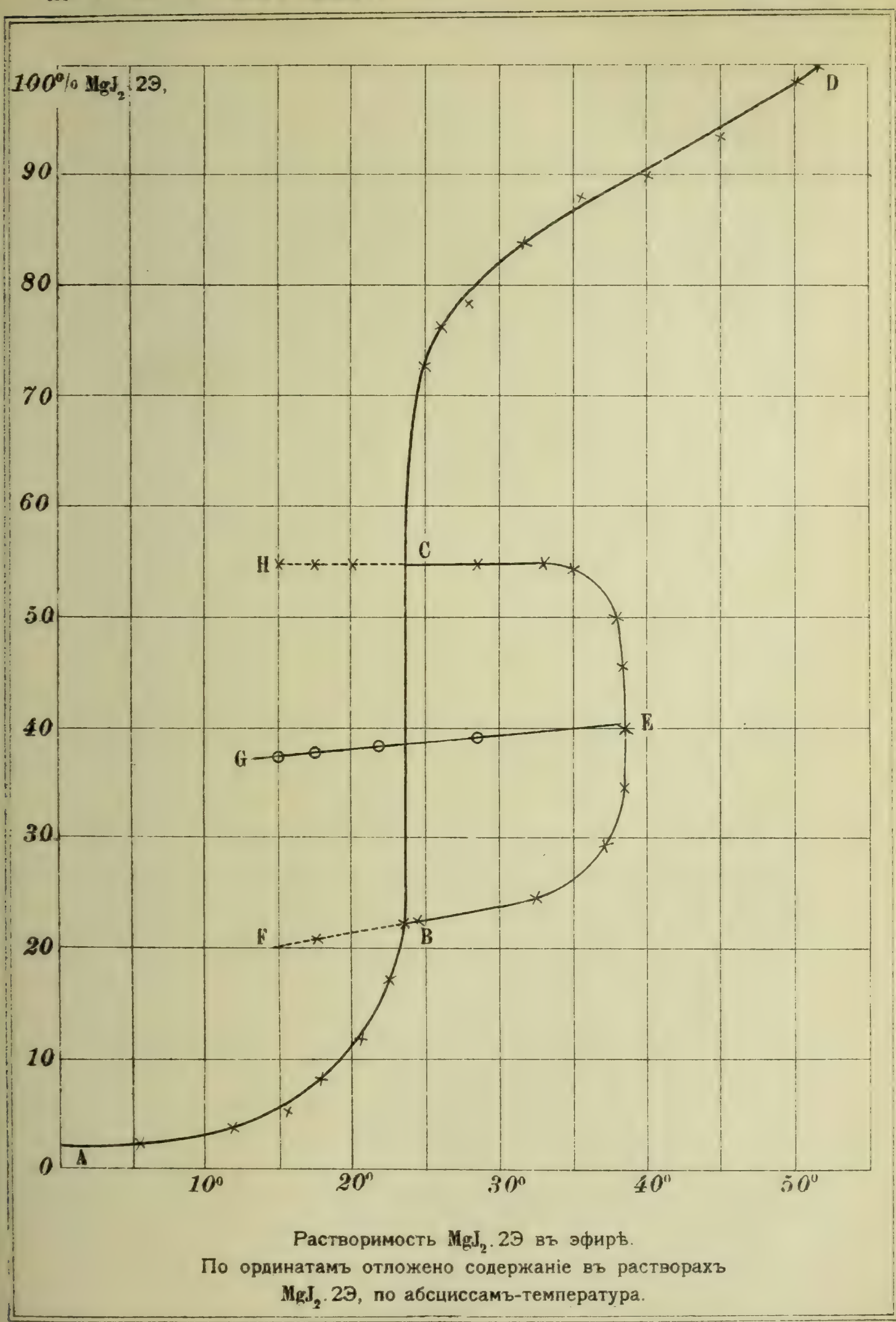
AB представляетъ растворимость твердаго двуэфирата въ эфирѣ; кривая заканчивается въ *B* плавленіемъ двуэфирата подъ эфирнымъ растворомъ при 23,6°. Здѣсь находятся въ равновѣсіи: твердая фаза—еще не расплавившійся двуэфиратъ, двѣ жидкихъ фазы—расплавившійся двуэфиратъ (нижній слой) и его эфирный растворъ (верхній слой) и газообразная фаза—эфирный паръ надъ растворами, что при наличности двухъ компонентовъ (двуэфирата и эфира) дѣлаетъ систему въ этой точкѣ нонваріантной. При продолжающемся нагрѣваніи ни концентрація отдѣльныхъ фазъ, ни температура не могутъ измѣниться, пока не исчезнетъ одна изъ фазъ; другими словами двуэфиратъ будетъ плавиться, будетъ увеличиваться на счетъ верхняго жидкаго слоя нижній слой, но составъ обоихъ слоевъ будетъ оставаться неизмѣннымъ. Это представлено линіей *BC*, параллельной оси ординатъ, линіей плавленія двуэфирата іодистаго магнія при постоянной температурѣ 23,6°, въ присутствіи разныхъ количествъ эфира, причемъ точка *C* можетъ быть достигнута только если имѣется достаточно твердаго двуэфирата (система должна заключать менѣе 45,5% эфира). Въ этой точкѣ исчезаетъ верхній жидкій слой и система изъ нонваріантной превращается въ моноваріантную, состоящую изъ твердой, жидкой (нижній слой) и газообразной фазъ; равновѣсіе ея выражается кривой *CD*, кривой растворимости твердаго двуэфирата, кончающейся точкой *D* при 51,5°, темп. плавленія чистаго двуэфирата.

Если разсматривать съ этой же точки зрѣнія явленія, происходящія при кристаллизаціи двуэфирата при охлажденіи двухъ жидкихъ слоевъ, то сначала мы имѣемъ моноваріантную систему изъ двухъ жидкихъ фазъ и одной газообразной; при охлажденіи начинается выдѣленіе кристалловъ, температура повышается до 23,6°—и система моноваріантная переходитъ въ точкѣ *C* въ систему нонваріантную. Далѣе, при охлажденіи, температура не должна измѣняться, пока система не придетъ въ точку *B*: здѣсь одна изъ жидкихъ фазъ, нижній слой, исчезаетъ—нонваріантная система переходитъ въ моноваріантную, равновѣсіе которой измѣняется съ температурой по *AB*.

Къ двуэфирату бромистаго магнія вполнѣ приложимо все то, что сказано о двуэфиратѣ іодистаго магнія; буквы на таблицѣ III

---

[1]) Zeit. phys. Chemie, 26. 484.



Растворимость MgJ_2. 2Э въ эфирѣ.
По ординатамъ отложено содержаніе въ растворахъ MgJ_2. 2Э, по абсциссамъ-температура.

Къ статьѣ Б. Меншуткина.

Автолит. Ф Кремера, Спб.

поставлены тѣ же, какъ и на таблицѣ IV. Всѣ только что изложенныя слѣдствія правила фазъ вполнѣ подтверждены на опытѣ.

Концентрація верхняго слоя мѣняется съ температурой по FBE, нижняго слоя — по HCE; при E находится критическая точка, мѣсто пересѣченія кривой растворимости прямолинейнымъ діаметромъ GE. Части HC и FB этихъ кривыхъ нанесены прерывными линіями, чтобы показать, что жидкіе слои находятся здѣсь въ состояніи малоустойчиваго равновѣсія; область CEB единственная, гдѣ они существуютъ въ состояніи устойчиваго равновѣсія.

Такимъ образомъ изученіе растворимости двуэфиратовъ и правило фазъ вполнѣ выясняютъ намъ отношенія, наблюдаемыя между твердыми двуэфиратами бромистаго и іодистаго магнія и ихъ эфирными растворами.

Въ заключеніе считаю пріятнымъ долгомъ выразить признательность А. И. Горбову, интересовавшемуся моей работой и не разъ дававшему мнѣ цѣнныя указанія.

Изслѣдованіе двуэфиратовъ продолжается.

Сосновка, 10 мая 1903 г.

Изъ лабораторіи фармацевтической химіи Женскаго Медицинскаго Института.

Объ опредѣленіи строенія аминовъ и другихъ производныхъ гидрогенизированнаго азота при помощи марганцевокислыхъ солей.

(Предварительное сообщеніе).

Александра Гинзберга.

Несмотря на многочисленныя изслѣдованія въ ряду производныхъ гидрогенизированнаго азота (аминовъ, гетероциклическихъ азотистыхъ соединеній, алкалоидовъ и пр.), мы всеже весьма нерѣдко принуждены отказаться отъ рѣшенія вопроса о строеніи углеродной цѣпи, связанной съ азотомъ.

Перемѣнная валентность азота и его большая реакціонная способность дѣлаютъ почти непригодными тѣ многочисленные разрабо-

танные методы установленія строенія, которыми мы пользуемся въ ряду обычныхъ углеродистыхъ соединеній.

Такъ напр., реакціи окисленія, столь часто рѣшающія вопросъ о строеніи углеродистыхъ соединеній, въ ряду производныхъ гидрогенизированнаго азота (напр., алкалоидовъ) лишь въ единичныхъ случаяхъ давали благопріятныя данныя для сужденія о строеніи испытуемаго вещества (коніинъ [1]), никотинъ [2]), хининъ и цинхонинъ [3]), папаверинъ [4]) и нѣк. др.). Врядъ ли большее значеніе для сужденія о строеніи углероднаго ядра можно признать за пріемами окисленія аминовъ, разработываемыми въ послѣднее время Бамбергеромъ; хотя одна изъ его статей и озаглавлена [5]) «Sulfomonopersäure als Mittel zur Structurbestimmung bei Aminen», но въ текстѣ онъ самъ указываетъ, что рѣчь идетъ лишь объ опредѣленіи степени гидрогенизаціи приазотнаго углерода, да и на этотъ частный вопросъ, какъ самъ Бамбергеръ указываетъ, нерѣдко не удается получить опредѣленнаго отвѣта.

Классическими трудами А. М. Зайцева [6]), Е. Вагнера [7]), А. Бэйера [8]), Р. Фиттига [9]), Ф. Тиманна [10]) и др. разработанъ полнѣе другихъ одинъ изъ наиболѣе вѣрныхъ методовъ установленія строенія— процессъ окисленія марганцевокислыми солями; процессъ прослѣженъ шагъ за шагомъ и въ опытныхъ рукахъ весьма быстро даетъ указаніе о характерѣ строенія испытуемаго вещества.

Какъ извѣстно, непредѣльныя соединенія окисляются, напр., $1^0/_0$-мъ растворомъ марганцевокаліевой соли даже при охлажденіи моментально, такъ что фіолетовый цвѣтъ окислителя сразу переходитъ въ бурый, предѣльныя соединенія не обезцвѣчиваютъ сразу окислителя, но если въ нихъ имѣются спиртовыя, кетонныя и т. п. группы, то окисленіе медленно совершается по мѣсту этихъ группъ, и безъ нагрѣванія обезцвѣчиваніе окислителя, взятаго въ

---

[1]) Blyth. Lieb. Ann. 70, 85 (*1849*); см. также Grünzweig. Ibid. 158, 117 (*1871*).

[2]) Laiblin. Lieb. Ann. 196, 129 (*1879*); см. также Huber. Berl. Ber. 3, 849 (*1870*).

[3]) Skraup. Lieb. Ann. 201, 291 (*1880*); Monatsh. f. Chemie. 16, 159 (*1895*). Königs. Berl. Ber. 32, 717 (*1899*).

[4]) Goldschmiedt. Monatsh. f. Chemie. 4, 704 (*1883*) до 17, 481 (*1896*).

[5]) Bamberger. Berl. Ber. 36, 710 (*1903*).

[6]) Ж. Р. Х. О. 17, 417 (*1885*) и др.

[7]) Ibid. 20, 72 (*1888*); Berl. Ber. 21, 1230 (*1888*); диссертація: «Къ реакціи окисленія непредѣльныхъ углеродистыхъ соединеній» и послѣдующія работы.

[8]) A. Baeyer. Lieb. Ann. 245, 110 (*1888*) и послѣдующія работы.

[9]) R. Fittig. Berl. Ber. 21, 919 (*1888*) и др.

[10]) F. Tiemann. Berl. Ber. 11, 665 (*1878*); 24, 2861 (*1891*) и др.

соотвѣтственномъ количествѣ, наступаетъ по прошествіи нѣсколькихъ часовъ, дней, а иногда и болѣе долгаго срока; продукты окисленія, какъ промежуточные, такъ и конечные проливаютъ свѣтъ на мѣстонахожденіе этиленной связи въ непредѣльныхъ соединеніяхъ, либо кислородныхъ группъ въ подвергшихся окисленію предѣльныхъ.

Приложить съ успѣхомъ этотъ методъ къ производнымъ гидрогенизированнаго азота однако до сихъ поръ почти не удавалось [1]), такъ какъ за весьма сравнительно рѣдкими исключеніями (напр. пиридинъ, трибензиламинъ), амины, имины и т. п. моментально раскисляютъ марганцевыя соли, напоминая собой непредѣльныя соединенія, хотя и были бы завѣдомо предѣльными; очевидно реакція затемняется легко вступающимъ во взаимодѣйствіе азотомъ. Для провѣрки отношенія къ марганцевокаліевой соли испытаны были изъ производныхъ гидрогенизированнаго азота съ установленнымъ строеніемъ (безъ этиленныхъ связей) слѣдующіе представители:

Въ жирномъ ряду: метиламинъ, CH_3NH_2; диметиламинъ, $(CH_3)_2NH$; триметиламинъ, $(CH_3)_3N$; этиламинъ, $C_2H_5NH_2$; диэтиламинъ, $(C_2H_5)_2NH$; триэтиламинъ, $(C_2H_5)_3N$; норм. пропиламинъ, $C_3H_7NH_2$; норм. трипропиламинъ, $(C_3H_7)_3N$; изобутиламинъ, $C_4H_9NH_2$; диизобутиламинъ, $(C_4H_9)_2NH$; этилендиаминъ, $C_2H_4(NH_2)_2$; гликоколь, $HOOC.CH_2NH_2$.

Въ ароматическомъ ряду: анилинъ, $C_6H_5NH_2$; дифениламинъ, $(C_6H_5)_2NH$; метилфениламинъ, $C_6H_5NH.CH_3$; диметилфениламинъ, $C_6H_5N(CH_3)_2$; этилфениламинъ, $C_6H_5NH.C_2H_5$; диэтилфениламинъ, $C_6H_5N(C_2H_5)_2$; фенилбензиламинъ, $C_6H_5NH.CH_2C_6H_5$; дибензиламинъ, $(C_6H_5CH_2)_2NH$; трибензиламинъ, $(C_6H_5CH_2)_3N$; орто-, мета- и пара-толуидины, $CH_3.C_6H_4NH_2$; мета-ксилидинъ, $(CH_3)_2C_6H_3NH_2$; мета-фенилендиаминъ, $C_6H_4(NH_2)_2$; орто-, мета- и пара-амидофенолы, $HOC_6H_4NH_2$; пара-фенетидинъ, $C_2H_5OC_6H_4NH_2$; фенацетинъ, $C_2H_5OC_6H_4NH.COCH_3$; феноколъ, $C_2H_5OC_6H_4NH.COCH_2NH_2$; α- и β-нафтиламины, $C_{10}H_7NH_2$; тетрагидронафтиламинъ, $C_{10}H_{11}NH_2$; бензидинъ, $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$.

Въ гетероциклическомъ ряду: пиперединъ, $(CH_2)_5NH$; тетрагидро-

[1]) Въ литературѣ, какъ упомянуто выше, имѣются указанія на установленіе строенія нѣкоторыхъ производныхъ азота путемъ окисленія ихъ; такъ, марганцевокаліевой солью окислены: папаверинъ (Goldschmiedt l. c.); пиколинъ (Dewar, Bull. Soc. Chim. [2], 15, 271 (*1871*) и нѣк. др., но изъ описаній видно, что окисленіе ведено неправильно, вещество кипятилось съ избыткомъ окислителя и получались лишь конечные продукты окисленія.

хинолинъ, $C_6H_4(CH_2)_3NH$; пиридинъ, $(CH)_5N$; хинолинъ и изохинолинъ, $C_6H_4(CH)_3N$; пиперазинъ, n-$NH.(CH_2)_4NH$.

Въ ряду производныхъ диамида и диимида: фенилгидразинъ, $C_6H_5NH.NH_2$; гидразобензолъ, $C_6H_5NH.NHC_6H_5$; азооксибензолъ, $C_6H_5N\overset{O}{\triangle}NC_6H_5$; азобензолъ, $C_6H_5N:NC_6H_5$; амидоазобензолъ, $C_6H_5N:NC_6H_4NH_2$; диазоамидобензолъ, $C_6H_5N:N.NH.C_6H_5$.

Кромѣ того, испробованы: амміакъ, NH_3; гидроксиламинъ, NH_2OH; гидразинъ, NH_2NH_2.

Изъ числа указанныхъ выше 51 представителя только пиридинъ, трибензиламинъ, фенацетинъ, гликоколь, азооксибензолъ и амміакъ не обезцвѣчиваютъ замѣтно раствора марганцевокаліевой соли, остальные же [1]) моментально, либо меньшинство въ теченіе 2—10 минутъ.

Такимъ образомъ марганцевокаліевая соль въ обычныхъ условіяхъ опыта не можетъ быть приложима какъ реактивъ на этиленную связь въ ряду аминовъ и др. производныхъ гидрогенизированнаго азота.

Если бы была найдена возможность фиксировать азотъ, такъ сказать, вывести его изъ реакціи окисленія, и такимъ образомъ окислять по всѣмъ правиламъ марганцеваго окислителя углеродную цѣпь, связанную съ азотомъ, то вопросъ установленія строенія производныхъ азота былъ бы въ значительной мѣрѣ подвинутъ впередъ.

На основаніи нѣкотораго числа пробъ я думаю, что мнѣ удалось подмѣтить условія, при которыхъ можно приложить къ производнымъ азота марганцевый окислитель.

Мнѣ представлялось, что, если связать азотъ съ какой-нибудь ацидифицирующей группой, съ своей стороны не легко поддающейся окисленію, то азотъ по всей вѣроятности не будетъ столь легко вступать въ реакцію съ марганцевой солью. Послѣ многихъ пробъ (галоидопроизводныя уксусной кислоты, хлористый ацетилъ, хлор. бензоилъ и нѣк. др.) былъ взятъ въ реакцію хлорангидридъ бензолсульфоновой кислоты. Какъ указали Ромбургъ [2]), О. Гинзбергъ [3]),

---

[1]) Не обезцвѣчиваютъ совсѣмъ, либо обезцвѣчиваютъ весьма медленно, водный растворъ марганцевокаліевой соли также бензидинъ, гидразобензолъ, азобензолъ и диазоамидобензолъ, но это объясняется только нерастворимостью этихъ соединеній въ водѣ, такъ какъ, если замѣнить воду другимъ растворителемъ, въ которомъ растворимы и эти соединенія и марганцевая соль, напр., уксусноэтиловымъ эфиромъ (см. дальше въ текстѣ), то окисленіе происходитъ моментально.

[2]) P. Romburgh. Rec. des trav. chim. des Pays Bas. 3, 7 (*1884*).

[3]) O. Hinsberg. Berl. Ber. 23, 2962 (*1890*).

— Lieb. Ann. 265, 178 (*1891*).

В. Солонина [1]) и др., бензолсульфохлоридъ сравнительно легко вступаетъ во взаимодѣйствіе съ первичными и вторичными аминами и др. производными гидрогенизированнаго азота, образуя замѣщенные амиды бензолсульфоновой кислоты.

Какъ показали мои изслѣдованія до сихъ поръ, всѣ безъ исключенія полученные мною предѣльные, ароматическіе и гидрогенизированные циклическіе амиды, въ противоположность исходнымъ аминамъ, столь же постоянны по отношенію къ марганцевой соли, какъ и предѣльныя, ароматическія и гидрогенизированныя циклическія углеродистыя соединенія.

Изслѣдованы пока производныя: метиламина, $CH_3NHSO_2C_6H_5$, т. пл. 30°—31° [2]); диметиламина, $(CH_3)_2NSO_2C_6H_5$, т. пл. 47°—48°; этиламина, $C_2H_5NHSO_2C_6H_5$, т. пл. 57°—58°; диэтиламина $(C_2H_5)_2NSO_2C_6H_5$ т. пл. 42°—43°; диизобутиламина, $(C_4H_9)_2NSO_2C_6H_5$, т. пл. 55°—56°; фениламина (анилина), $C_6H_5NHSO_2C_6H_5$, т. пл. 108,5°—109°; метилфениламина, $(CH_3)(C_6H_5)NSO_2C_6H_5$, т. пл. 77,5°—78°; этилфениламина, $(C_2H_5)(C_6H_5)NSO_2C_6H_5$, масло; дифениламина, $(C_6H_5)_2NSO_2C_6H_5$, т. пл. 122°—123°; пиперидина, $(CH_2)_5NSO_2C_6H_5$, т. пл. 92°—93°; тетрагидрохинолина, $C_6H_4(CH_2)_3NSO_2C_6H_5$, т. пл. 54°—55°.

Получались амиды, при дороговизнѣ амина, по способу О. Гинзберга (l. c.) въ присутствіи водной щелочи и избытка хлорангидрида; при доступности же амина, сливая въ эфирномъ растворѣ $2^1/_2$ молекулы его съ частицей хлорангидрида; при этомъ выпадаетъ нерастворимая въ эфирѣ хлористоводородная соль амина [3]), въ растворѣ же остается образовавшійся замѣщенный амидъ и избытокъ амина;

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 29, 404 (*1897*); Ibid. 31, 640 (*1899*).

[2]) Бензолсульфонметиламидъ до сихъ поръ былъ извѣстенъ только въ жидкомъ состояніи (Romburgh. Rec. tr. Ch. 3, 16; Солонина, Ж. Р. Х. О. 31, 645), но при сильномъ замораживаніи онъ сравнительно легко переходитъ въ кристаллическое состояніе.

[3]) Производя опытъ съ пиперидиномъ и провѣряя выпадающую хлористоводородную соль амина, было замѣчено, что образующаяся хлористоводородная соль пиперидина послѣ очистки плавится не при 237°, какъ оно приведено въ Handbuch Бейльштейна и др. мѣстахъ, а при 242°—243°; полученная для контроля соль изъ чистаго свѣжеперегнаннаго пиперидина послѣ тщательной очистки такъ же точно сплавлялась при 242° (термометры провѣрены).

Столь высокая т. пл. хлористоводородной соли по сравненію съ чистымъ пиперидиномъ (плав. при —17°, кип. при 105°) склонила къ провѣркѣ величины частицы соли; по способу Рауля-Бекмана въ фенолѣ однако получено изъ четырехъ опытовъ 127,2 ($p = 0,276$; $L = 17,35$; $c = 0,90$; k для фенола $= 72$), что весьма близко къ разсчету на мономеръ (121,5).

*

взбалтываніемъ эфирнаго раствора съ слабой соляной кислотой аминъ удаляется, и тогда при испареніи эфира выкристаллизовывается, или сначала выпадаетъ въ видѣ масла, замѣщенный амидъ.

Итакъ, всѣ упомянутые выше не заключающіе этиленной связи бензолсульфонамиды замѣтно не обезцвѣчиваютъ раствора марганцевокаліевой соли.

Изъ числа непредѣльныхъ аминовъ изслѣдованъ пока аллиламинъ и результатъ получился блестящій; сульфопроизводное его, плав. при 40,5°—41° (В. Солонина, l. c., показываетъ 39°—40°), окисляется моментально, при чемъ, если вести окисленіе при тщательномъ охлажденіи, то, какъ указалъ цѣлый рядъ опытовъ, послѣ прибавленія примѣрно одного съ третью кислорода на одну этиленную связь получается растворъ, уже удерживающій весьма наглядно розовое окрашиваніе жидкости или пѣны, образующейся при взбалтываніи послѣ прибавленія избытка окислителя.

Такимъ образомъ, получается возможность опредѣлять наличность этиленныхъ связей въ аминахъ, а также и ихъ количество въ частицѣ.

Въ качествѣ окислителя испробованы марганцевокаліевая соль, баріевая и магніевая (послѣдняя должна давать совершенно нейтральную среду окисленія, въ отличіе отъ первыхъ, освобождающихъ при распадѣ щелочь). Особыхъ преимуществъ двухъ послѣднихъ передъ каліевою солью пока не было замѣчено.

Всѣ полученные амиды почти нерастворимы въ водѣ; реакціи съ марганцевой солью, однако, это не препятствуетъ, если ихъ тщательно растереть съ водой или же прибавить какого-нибудь не окисляющагося растворителя [1]).

Между прочимъ, попутно удалось сдѣлать одно весьма удачное наблюденіе, дающее возможность совсѣмъ не считаться съ нерастворимостью разсматриваемыхъ амидовъ и т. п. веществъ въ водѣ.

Оказывается, что марганцевыя соли, напр., каліевая, нерастворимая въ обычныхъ органическихъ растворителяхъ или же легко ихъ окисляющая, растворяется въ уксусноэтиловомъ эфирѣ, если къ кристалликамъ соли, брошеннымъ въ уксусный эфиръ, прибавить нѣсколько капель воды; такой растворъ—темнофіолетоваго

[1]) Производныя первичныхъ аминовъ почти всѣ растворимы въ водномъ растворѣ щелочи, но такіе растворы подвергать окисленію марганцевокаліевой солью неудобно, такъ какъ они сравнительно легко раскисляютъ марганцевую соль до марганцовистой—зеленаго цвѣта и на этой стадіи окисленіе долго удерживается даже при наличности этиленной связи (производное аллиламина).

цвѣта и заключаетъ примѣрно 1,5 гр. соли на 1000 растворителя (1,6 для $KMnO_4$ и 3,7 для $BaMn_2O_8$); въ теченіе нѣсколькихъ дней растворитель почти не окисляется, сохраняя свой цвѣтъ. Въ уксусномъ же эфирѣ легко растворимы замѣщенные амиды бензолсульфоновой кислоты. И вотъ, если вести реакцію въ уксусноэтиловомъ растворѣ, то весьма легко установить окисляемость или неокисляемость вещества марганцевой солью; реакція протекаетъ медленнѣе, чѣмъ въ водѣ, но при окисленіи обезцвѣчиваніе наступаетъ черезъ нѣсколько минутъ, если же вещество не поддается окисленію, то и черезъ нѣсколько часовъ еще незамѣтно измѣненіе цвѣта [1]).

Изслѣдованы, такимъ образомъ, въ уксусноэтиловомъ эфирѣ параллельно всѣ упомянутые выше чистые амины и ихъ бензолсульфоновыя производныя; амины обезцвѣчиваютъ растворъ съ неодинаковой скоростью въ предѣлахъ однако минутъ 2—15, сульфоновыя же производныя аминовъ, не заключающихъ этиленныхъ связей, не измѣняютъ цвѣта въ теченіе нѣсколькихъ часовъ, а для нѣкоторыхъ и дней (диметиламидъ, діэтиламидъ и др.). Аллиламидъ бензолсульфоновой кислоты раскисляетъ окислитель весьма замѣтно и быстро.

Этимъ путемъ можно весьма легко опредѣлять непредѣльность веществъ, нерастворимыхъ въ водѣ, подавляющее большинство которыхъ растворимо въ уксусноэтиловомъ эфирѣ.

Особенно удобна эта реакція еще и потому, что для испытанія достаточно взять нѣсколько сантиграммовъ вещества.

Вообще, предлагаемый мною путь изученія аминовъ, переводя ихъ въ бензолсульфоновыя производныя, можно считать съ лабораторной точки зрѣнія весьма удачнымъ путемъ, такъ какъ достаточно полъ грамма амина, чтобы вполнѣ его изучить. Реакція съ бензолсульфохлоридомъ происходитъ почти съ теоретическимъ количественнымъ выходомъ, почему полъ грамма вещества превращается въ нѣсколько граммовъ изучаемаго соединенія; изъ послѣдняго же для первоначальной оріентировки достаточно нѣсколькихъ сантиграммовъ.

Приложимость описаннаго способа къ третичнымъ аминамъ, ровно какъ изученіе продуктовъ окисленія какъ промежуточныхъ, такъ и конечныхъ для сульфопроизводныхъ составитъ предметъ дальнѣйшихъ изслѣдованій.

---

[1]) Попутно испробованы въ уксусноэфирномъ растворѣ этиловый спиртъ, этиловый эфиръ, ацетонъ и нѣкоторые другіе растворители и всѣ они, нѣкоторые хотя и медленно, но замѣтно раскисляютъ окислитель; изъ непредѣльныхъ соединеній испробованъ аллиловый спиртъ и, конечно, реакція совершается быстро.

Кромѣ того, въ ближайшемъ будущемъ намѣчены для изученія типичные представители производныхъ гидрогенизированнаго азота разныхъ классовъ, въ частности же: виниламинъ, изоаллиламинъ [1]), пирролъ и гидропирролы, индолъ, гидропиридины и хинолины, азолы и азины, кониценны, гидразины и др. и ихъ производныя, а въ дальнѣйшемъ алкалоиды и продукты ихъ распада.

Въ работѣ принимали участіе слушательницы: В. Абрамова, С. Войнаровская и Е. Наумова, которымъ и пользуюсь случаемъ выразить благодарность.

С.-Петербургъ, 1903 г. Апрѣль.

Изъ химической лабораторіи Харьковскаго Университета.

Синтезы въ пирроловомъ ряду.

1.—Синтезъ 2, 5-диметилпиррол-3-монокарбоноваго эфира.

И. Осипова и Г. Коршуна [1]).

α, β-Диацетопропіоновой эфиръ [ацетонилацетоуксусный эфиръ; 2, 5-гексадіон-3-карбоновый эфиръ]:

$$(CH_3CO)CH_2—CH(CO.CH_3)—COOC_2H_5$$

въ первый разъ былъ полученъ Вельтнеромъ [2]) при дѣйствіи хлор- и бромацетона на спиртовый растворъ ацетоуксуснаго эфира:

$$CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5 + CH_2Cl—CO—CH_3 =$$

$$= HCl + \begin{matrix} CH_3—CO \\ CH_3—CO—CH_2 \end{matrix} > CH—COOC_2H_5$$

Осадивъ продуктъ реакціи водой, Вельтнеръ промывалъ его, высушивалъ и анализировалъ. Анализъ показывалъ, что полученный такимъ образомъ продуктъ не чистъ:

Найдено 56,34% C и 7,64% H
вмѣсто 58,06% C и 7,52% H.

Нѣсколько позже диацетопропіоновый эфиръ былъ полученъ почти въ чистомъ видѣ однимъ изъ насъ (Осиповъ) при реакціи

---

[1]) Строеніе т. н. изоаллиламина уже установлено разработываемымъ мною способомъ (см. Ж. Р. Х. О. 35, 559).

[2]) Вкратцѣ доложено на послѣднемъ съѣздѣ естествоиспытателей и врачей въ С.-Петербургѣ.

[3]) Berl. Ber. 17, (*1884*), 64.

хлорацетона со спиртовымъ растворомъ натрійацетоуксуснаго раствора [1]); вмѣсто осажденія водою, продуктъ очищался перегонкой подъ уменьшеннымъ давленіемъ, послѣ отфильтрованія подъ насосомъ отъ NaCl.

Съ цѣлью полученія диацетопропіоноваго эфира мы также примѣняли реакцію хлорацетона съ натрійацетоуксуснымъ эфиромъ, но средою для протеканія реакціи брали не спиртъ, а безводный эфиръ. Это измѣненіе оказывалось цѣлесообразнымъ.

Реакція велась слѣдующимъ образомъ. Въ колбу, емкостью 800—1000 куб. сант., соединенную съ обратнымъ холодильникомъ, вводилось около 300 гр. безводнаго эфира и 12,5 гр. ($^1/_2$ молекулы) натрія въ видѣ проволочки или тонкихъ пластинокъ, а затѣмъ черезъ воронку съ краномъ постепенно приливалось 65 гр. ($^1/_2$ молекулы) ацетоуксуснаго эфира. По окончаніи весьма живой реакціи колба нагрѣвалась на водяной банѣ, пока не вступалъ въ реакцію весь натрій. Послѣ этого при постоянномъ взбалтываніи приливался избытокъ хлорацетона (65—70 гр. вмѣсто 46,25 гр.) [2]).

Реакція начиналась тотчасъ, что видно было по разогрѣванію и выдѣленію кристаллическаго порошка хлористаго натрія. Чтобы реакція протекала возможно полнѣе, по введеніи всего количества хлорацетона, колба нагрѣвалась на водяной банѣ до кипѣнія эфира часа 3—4. При нагрѣваніи необходимо возможно частое взбалтываніе, такъ какъ безъ взбалтыванія кипѣніе сопровождается сильными толчками. По окончаніи реакціи въ колбу приливаютъ такое количество воды, чтобы растворился имѣющійся въ колбѣ осадокъ, эфирный слой отдѣлялся дѣлительной воронкой и высушивался надъ хлористымъ кальціемъ. Затѣмъ эфиръ отгонялся на водяной банѣ, а остатокъ перегонялся подъ уменьшеннымъ давленіемъ. Безцвѣтный перегонъ начиналъ получаться около 75°; затѣмъ термометръ медленно подымался и, наконецъ, останавливался около 145° при 21 мм. давленія. Отъ этой температуры до 148°—150° перегоняется жидкость соломенно-желтаго цвѣта, представляющая довольно чистый диацетопропіоновый эфиръ. Анализы такихъ перегоновъ, полученныхъ въ разное время, дали слѣдующіе результаты:

I. 0,4496 гр. вещества дали 0,9432 гр. CO_2 и 0,3012 гр. H_2O
II. 0,5510 гр. » » 1,1614 гр. » 0,3693 гр. »
III. 0,6851 гр. » » 1,4470 гр. » 0,4574 гр. ».

[1]) Bull. soc. chim. [3], 3, (1890), 326.

[2]) Для цѣлей послѣдующей очистки удобнѣе брать нѣкоторый избытокъ хлорацетона.

Вычислено для		Найдено:	
$C_9H_{14}O_4$	I	II	III
C 58,06%	57,27%;	57,48%;	57,47%
H 7,52 »	7,46 »	7,44 »	7,41 ».

При высшей температурѣ перегоняется густая жидкость почти краснаго цвѣта.

Выходъ нечистаго диацетопропіоноваго эфира достигаетъ 35% теоретическаго выхода.

Для выдѣленія чистаго диацетопропіоноваго эфира фракція съ температурой кипѣнія 145°—148° была перегнана подъ уменьшеннымъ давленіемъ еще три раза. Такимъ путемъ была получена жидкость соломенно-желтаго цвѣта, кипящая при постоянной температурѣ, а именно:

145°—146° при 21 мм.
159°—160° » 35—31 мм.
161°—163° » 50—51 мм.

Анализъ только что собраннаго перегона далъ слѣдующій результатъ:

0,3260 гр. вещества дали 0,6840 гр. CO_2 и 0,2204 гр. H_2O.

Вычислено для $C_9H_{14}O_4$	Найдено:
C 58,06%	C — 58,28%
H 7,52 »	H — 7,54 »

Удѣльный вѣсъ перегона равенъ 1,0623 при 15,5°, 1,0609 при 21,3°.

На воздухѣ диацетопропіоновый эфиръ довольно быстро осмоляется и темнѣетъ. Онъ легко растворимъ въ ѣдкихъ щелочахъ, реагируетъ съ металлическимъ натріемъ и даже дѣйствуетъ на желѣзную проволоку, причемъ наблюдается красное окрашиваніе (Осиповъ—l. c.).

Диацетопропіоновый эфиръ

$$\begin{matrix} CH_3-CO \\ CH_3-CO-CH_2 \end{matrix}\!\!>CH-COOC_2H_5,$$

какъ соединеніе, заключающее двѣ карбонильныхъ группы, которыя находятся въ γ—положеніи, долженъ при дѣйствіи соотвѣтствующихъ реагентовъ давать производныя тіофена, фурана и пиррола. Однако, онъ былъ примѣненъ Пааломъ только для синтеза 1, 4-диметилпиррол-2-карбоноваго эфира [1]).

[1]) Paal, C. Furfuran,- Tiophen und Pyrrol-Synthesen etc., s. 52—53.

Въ виду этого являлось интереснымъ получить изъ диацетопропіоноваго эфира производныя тіофена и пиррола по реакціямъ:

$$\begin{array}{c} \quad\quad CH_3 \\ \quad\quad | \\ COOC_2H_5-CH-CO \\ \quad | \\ \quad CH_2-CO \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \quad\quad CH_3 \\ \quad\quad | \\ CO_2.C_2H_5-C=C.OH \\ \quad | \\ \quad CH=C.OH \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CH_3 \end{array} \longrightarrow$$

$$\begin{array}{c} \quad\quad\quad CH_3 \\ \quad\quad / \\ CO_2.C_2H_5-C=C \\ \quad | \quad\quad \rangle NR \\ \quad CH=C \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_3 \end{array} \xrightarrow{\text{или}} \begin{array}{c} \quad\quad\quad CH_3 \\ \quad\quad \backslash \\ CO_2.C_2H_5-C=C \\ \quad | \quad\quad \rangle S \\ \quad CH=C \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_3 \end{array}$$

Нами полученъ диметилпирролмонокарбоновый эфиръ,

$$\begin{array}{c} NH \\ {}^{1} \\ CH_3-C_2 \quad\quad {}_5C-CH_3 \\ | {}^3 \quad\quad {}^4 | \\ C \text{———} CH \\ / \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

который образуетъ изъ диацетопропіоноваго эфира при дѣйствіи амміака по равенству:

$$C_6H_9O_2(CO_2C_2H_5) + NH_3 = 2H_2O + C_6H_8N(CO_2C_2H_5)$$

Первоначально мы получали это тѣло нагрѣваніемъ диацетопропіоноваго эфира съ крѣпкимъ спиртовымъ амміакомъ въ запаянныхъ трубкахъ до 150°. При этомъ оказалось, что если брать небольшое количество спиртоваго амміака, то по охлажденіи трубки выдѣляется бѣлая кристаллическая масса, плавящаяся при 117°. Опредѣленіе азота по Кьельдалю показало, что выдѣлившееся вещество содержитъ 8,46% N (вычислено для диметилпирролкарбоноваго эфира—8,38%, для амида же диметилпирролкарбоновой кислоты—20,29%). Какъ по количеству азота, такъ и по температурѣ плавленія, слѣдуетъ заключить, что полученное нами тѣло—1, 5-диметилпиррол-3-монокарбоновой эфиръ; Кнорръ, получившій это

тѣло изъ диметилпирролкарбоновой эфирокислоты, далъ для него температуру плавленія 117°—118° [1]).

Для рѣшенія вопроса о томъ, не образуется ли рядомъ съ диметилпирролмонокарбоновымъ эфиромъ также и амидъ диметилпирролмонокарбоновой кислоты, мы испробовали дѣйствіе амміака на диметилпирролкарбоновый эфиръ. Для этого кристаллы диметилпирролкарбоноваго эфира мы повторно нагрѣвали съ крѣпкимъ спиртовымъ амміакомъ при температурахъ 160°—180°. При этомъ получился мелкокристаллическій порошокъ съ красноватымъ оттѣнкомъ, плавящійся при 116°—117° и содержащій 8,72% азота. Амиднаго азота въ немъ почти нѣтъ (получено только 0,19% амміака). На основаніи этого можно думать, что при непродолжительномъ нагрѣваніи диацетопропіоноваго эфира, а тѣмъ болѣе при обыкновенной температурѣ, могутъ образоваться лишь слѣды амида диметилпирролмонокарбоновой кислоты.

При подходящей концентраціи кристаллы диметилпирролкарбоноваго эфира выпадаютъ и при стояніи диацетопропіоноваго эфира со спиртовымъ амміакомъ на холоду. Это дало поводъ испытать, нельзя ли получить диметилпирролкарбоновый эфиръ по методамъ Кнорра [2]) дѣйствіемъ амміака въ водномъ и уксусномъ растворѣ. Реакція, какъ оказалось, идетъ легко: достаточно, напр., сильнаго взбалтыванія диацетопропіоноваго эфира съ большимъ избыткомъ воднаго амміака, чтобы получить диметилпирролкарбоновый эфиръ.

Но эфиръ, полученный такимъ образомъ, менѣе чистъ, чѣмъ тотъ, который получается при дѣйствіи спиртоваго амміака; кромѣ того, выходъ эфира при дѣйствіи воднаго амміака довольно малъ— около 37% теоретическаго.

Для того, чтобы очистить диметилпирролкарбоновый эфиръ, мы частью перекристаллизовывали его изъ слабаго спирта, частью перегоняли по указанію Кнорра [3]) съ водянымъ паромъ. Получающіеся кристаллы плавятся при 117°. Анализы дали слѣдующіе результаты:

I. 0,3185 гр. вещества дали 0,7529 гр. CO_2 и 0,2248 гр. H_2O.

II. 0,2274 гр. вещества дали 17,2 куб. сант. N при 748 мм. и 14°, что соотвѣтствуетъ 0,0199 N.

III. 0,5741 гр. вещества дали 44 куб. сант. N при 23° и 750 мм. (при 21°), что соотвѣтствуетъ 0,0487 гр. N.

IV. 0,2371 гр. вещества дали 17,4 куб. сант. N при 19° и 759 мм. (при 20°), что соотвѣтствуетъ 0,0196 гр. N.

---

[1]) Berl. Ber. 18, 1564.

[2]) Berl. Ber. 18, 301.

[3]) Berl. Ber. 18, 1564.

Вычислено для $C_9H_{13}NO_2$.	Найдено: I	II	III	IV
C 64,67%	64,47%	»	»	»
H 7,78 »	7,82 »	»	»	»
N 8,38 »	»	8,73%	8,50%	8,41%

По опредѣленію профессора Пятницкаго, кристаллы, судя по угламъ затемненія и выхожденію оптическихъ осей, принадлежатъ къ ромбической системѣ. Для болѣе точныхъ измѣреній кристаллы оказались слишкомъ малы.

---

2. Синтезы триалкилпирролмонокарбоновыхъ соединеній, Г. Коршуна.

1,2,3-триметилпиррол-3-монокарбоновый эфиръ образуется при дѣйствіи метиламина на диацетопропіоновый эфиръ уже на холоду. Легко растворяется въ спиртѣ, бензолѣ и другихъ органическихъ растворителяхъ, не растворяется въ водѣ. Изъ слабаго воднаго спирта кристаллизуется въ видѣ длинныхъ игольчатыхъ кристалловъ. Перегоняется съ водянымъ паромъ. Т. пл. 48°; т. к. 282° — 283° при 746 мм. (безъ поправки). Анализы дали: 66,55% C; 8,54% H; 7,82 и 7,77% N; вычислено 66,28% C; 8,28% H и 7,75% N.

1,2,5-триметилпиррол-3-монокарбоновая кислота. Эта кислота получена обмыливаніемъ эфира. Она представляетъ бѣлую кристаллическую массу со слабо розовымъ оттѣнкомъ; она почти нерастворима въ бензолѣ; легко растворяется въ водныхъ растворахъ ѣдкихъ и углекислыхъ щелочей, а также въ амміакѣ. Эта растворимость и была примѣнена для очистки кислоты: кислота растворялась въ водномъ растворѣ соды, отфильтровывалась черезъ мокрый фильтръ отъ нерастворившихся смолистыхъ веществъ и осаждалась изъ раствора соляной кислотой. Анализы дали: 62,99% C; 7,36% H; 8,86 и 8,95% N; вычислено 62,75% C; 7,19% H и 9,15% N. Соли кислоты растворимы въ водѣ; изъ раствора серебряной соли медленно на холоду, быстро при нагрѣваніи выпадаетъ осадокъ металлическаго серебра. Около 175° кислота разлагается, не плавясь.

2,5-диметил-1-этилпиррол-3-монокарбоновый эфиръ. Густая жидкость желтаго цвѣта. $d_{15^\circ}^{24^\circ} = 1,0122$. Т. к. 286° при 748 мм. (безъ поправки).

Анализы дали: 67,68% C; 8,79% H; 7,17% N; вычислено 67,69% C; 8,72% H; 7,18% N. Молекулярный вѣсъ, по пониже-

нію точки замерзанія бензола, найденъ равнымъ 189,7; вычислено 195. Выходъ чистаго продукта около 50% теоретическаго.

2,5-диметил-1-этилпиррол-3-монокарбоновая кислота. Кислота получена обмыливаніемъ эфира. Опредѣленіе углерода и водорода дало слѣдующія числа: 64,90% C; 7,97% H; вычислено 64,67% C; 7,78% H. При нагрѣваніи кислота, не плавясь, разлагается, при чемъ образуется, повидимому, 2,5-диметил-1-этилпирролъ.

2,5-диметил-1-бутилпиррол-3-монокарбоновая кислота. Получена обмыливаніемъ продукта дѣйствія нормальнаго бутиламина на диацетопропіоновый эфиръ. На холоду образуется очень мало пиррольнаго производнаго. Кислота представляетъ почти бѣлую кристаллическую массу, плавящуюся при 154°. Анализы дали· 67,58% C; 8,95% H; 7,29% N; вычислено 67,69% C; 8,29 % H и 7,18% N. Кислота нѣсколько растворима въ бензолѣ, растворима въ спиртѣ. Молекулярный вѣсъ опредѣленъ по пониженію точки замерзанія бензола и найденъ равнымъ 209,4; вычислено 195.

---

3. Синтезъ 1,2,5-триметилпиррол-4-монокарбоноваго эфира, Г. Коршуна и студ. Трефильева.

При дѣйствіи іодистаго метила на каліевое производное 2,5-диметилпиррол-3-монокарбоноваго эфира полученъ 1,2,5-триметилпиррол-3-монокарбоновый эфиръ, не содержащій примѣси 2,4,5-триметилпиррол-3-монокарбоноваго эфира. Реакція велась слѣдующимъ образомъ. Дѣйствіемъ металлическаго калія на эфирный растворъ диметилпирролкарбоноваго эфира получалось каліевое производное. Это производное отдѣлялось отъ металлическаго калія, промывалось эфиромъ. Затѣмъ приливался небольшой избытокъ іодистаго метила и колба нагрѣвалась на водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока осадокъ становился бѣлымъ. Перекристаллизованное и высушенное вещество по точкѣ плавленія и по составу оказалось идентичнымъ съ тѣломъ, полученнымъ Коршуномъ дѣйствіемъ метиламина на диацетопропіоновый эфиръ.

Изъ химической лабораторіи Харьковскаго Университета.

Матеріалы къ изученію растворовъ [1]).

А. Коэффиціентъ распредѣленія.

1. Коэффиціентъ распредѣленія перекиси водорода между водою и эфиромъ, К. Осипова и С. Попова.

Водный растворъ перекиси водорода отъ Мерка смѣшивался съ эфиромъ, насыщеннымъ предварительно водой въ различномъ отношеніи объемовъ, такъ что въ послѣдующемъ отношеніе $\frac{Э}{B}$ показываетъ отношеніе объема эфира къ объему воднаго раствора перекиси водорода.

Въ первыхъ опытахъ разсчетъ коэффиціента распредѣленія производился принимая во вниманіе начальные объемы смѣшиваемыхъ жидкостей. Этотъ рядъ опытовъ назовемъ «*А*». Впослѣдствіи коэффиціентъ распредѣленія разсчитывался на конечные объемы смѣшанныхъ жидкостей; этотъ рядъ опытовъ обозначимъ «*В*».

«*А*» (предварительные опыты). Температура опытовъ 17,5°. Титрованіе $KMnO_4$ (Титръ = 0,00705).

При $\frac{Э}{B} = 1/_2$ измѣненіе концентрацій отъ 1,7% до 5,04% перекиси водорода даетъ въ среднемъ $\frac{C_э}{C_в} = 0,24$.

Отношеніе $\frac{Э}{B} = 1$; концентрація отъ 1,7% до 5,1% H_2O_2.

Величина $\frac{C_э}{C_в} = 0,14$.

Отношеніе $\frac{Э}{B} = 2$; концентрація отъ 1,85% до 5,1% H_2O_2; величина $\frac{C_э}{C_в} = 0,112$.

Отношеніе $\frac{Э}{B} = 5$; концентрація отъ 1,7% до 5,1% H_2O_2; величина $\frac{C_э}{C_в} = 0,081$.

---

[1]) Въ теченіе 1902 г. подъ моимъ руководствомъ начаты нѣкоторыя работы и исполнены нѣкоторыя опредѣленія; первыя будутъ продолжаться, вторыя могутъ быть расширены. *И. О.*

Въ дальнѣйшихъ опытахъ концентраціи мѣнялись въ болѣе узкихъ предѣлахъ—отъ 3,82% до 4,74% H_2O_2. Хотя для каждаго случая, приводимаго ниже, опытовъ сдѣлано немного—3—4, тѣмъ не менѣе въ виду согласія отдѣльныхъ опредѣленій, мы приведемъ результаты, выразивъ ихъ таблично:

$\frac{Э}{B}$ =	6	7	8	9	10
$\frac{C_э}{C_в}$ =	0,075;	0,074;	0,067;	0,070;	0,072

«*B*»—Обозначенія сохраняемъ тѣ же самыя. Титръ $KMnO_4 = 0,00612$.

Температура 17,5°.

$\frac{Э}{B}$[1] =	1/2	1	2	5
$\frac{C_э}{C_в}$ =	0,0575	0,0596	0,060	0,060

Концентраціи измѣнялись отъ 1,89% до 3,42% H_2O_2.

Рядъ опытовъ при $\frac{Э}{B}$[2] = 1/2 съ измѣненіемъ концентраціи отъ 2,93% до 3,71% H_2O_2 и при температурѣ 7° далъ въ среднемъ $\frac{C_э}{C_в} = 0,0775$.

Для температуры 3°—4° при содержаніи отъ 10,2%—11,37% H_2O_2 коэффиціентъ распредѣленія оказался равнымъ 0,082.

Какъ при температурѣ 7°, такъ и при 3°—4° были сдѣланы опредѣленія коэффиціента распредѣленія въ присутствіи NaCl, Na_2CO_3 и K_2CO_3.

Содержаніе NaCl отъ 3,12% до 12,48% при 3°—4° не измѣняетъ средней величины коэффиціента, колеблющейся отъ 0,072—0,076, отличной отъ 0,082, полученной въ отсутствіи NaCl.

При этой же температурѣ (3°—4°) вліяніе Na_2CO_3 и K_2CO_3 выражается рѣзко, такъ какъ коэффиціентъ распредѣленія въ присутствіи первой соли измѣняется отъ 0,070 до 0,038 въ зависимости отъ содержанія соли отъ 1,3% до 10,4%. Въ такомъ же родѣ колебанія замѣчаются и въ присутствіи K_2CO_3: 2,8%—0,062; 5,6%—0,051; 11,2%—0,034.

При 7° вліяніе Na_2CO_3 также сказывается, но менѣе рѣзко. Такъ, при нарастающей массѣ эфира, но при одномъ и томъ же %-мъ содержаніи Na_2CO_3 (1,33%) коэффиціентъ равнялся 0,065—0,070—0,071; при 0,26% Na_2CO_3, несмотря на увеличеніе количе-

[1]) Приведено отношеніе начальныхъ объемовъ; расчетъ сдѣланъ на конечные объемы.

[2]) Отнош. нач. объемовъ; расчетъ — на конечные.

ства эфира, коэффиціентъ измѣняется немного: 0,074 (отнош. нач. объем. = 1)—0,0743 (нач. об. = 4 : 2)—0,0697 (нач. об. = 10 : 2).

Наиболѣе надежны результаты, полученные при 3°—4°, потому что при значительномъ содержаніи солей (около 1,5%) при 7° ясно замѣчается разложеніе перекиси водорода.

---

2. Коэффиціентъ распредѣленія щавелевой кислоты между водою и эфиромъ въ присутствіи нейтральныхъ солей; студ. А. Федорова.

Авторъ старался опредѣлить вліяніе нейтральныхъ солей на распредѣленіе щавелевой кислоты между водою и эфиромъ, при чемъ имъ были выбраны два рода солей: однѣ—неспособныя въ слабыхъ растворахъ замѣтно развить химизмъ щавелевой кисл., каковы NaCl и NH_4Cl, другія—напротивъ, по всему, что извѣстно относительно щавелевой кислоты, долженствующія оказать нѣкоторое химическое дѣйствіе (щавелевокислыя соли аммонія и натрія).

Коэффиціентъ распредѣленія $C_2O_4H_2$ между водою и эфиромъ.

	Титръ $C_2O_4H_2$	Температура опытовъ	$C_1 : C_2$
1.	0,0454	14°	9,7
2.	0,04453	14°	10,1
	»	14,5°	10,4
3.	0,02021	16,5°	10,35
4.	0,0101	»	10,95

Первые уже опыты при введеніи солей показали измѣненіе распредѣленія. Такъ, въ присутствіи $C_2O_4Na_2$, при титрѣ щавелевой кислоты = 0,02021, т. е. томъ же, какъ при 3-мъ рядѣ опытовъ предыдущей таблицы, коэффиціентъ распредѣленія теряетъ постоянство, что видно изъ таблицы:

Отношеніе конечныхъ объемовъ воды и эфира	$\frac{C_1}{C_2}$ I	$\frac{C_1}{C_2}$ II
1 : 2	14,1	13,8
1 : 1	10,3	11,2
2 : 1	5,9	5,8

Нарушается постоянство и вліяніемъ NH_4Cl; при титрѣ щавелевой кислоты = 0,01267 и при температурѣ 11° получено:

$\frac{V_в}{V_э}$	$\frac{C_1}{C_2}$ I	II	III
1/2	19	20	19
1	11,9	11,9	11,9
2	8,5	9,9	9,1

Какъ вліяетъ при этомъ возрастающее количество прибавляемой соли, можно видѣть изъ слѣдующихъ данныхъ. Были приготовлены $^1/_2$-эквивалентные растворы $C_2O_4H_2$ съ $^1/_2\%$, 1%, и 2% щавелевокислаго натрія, при чемъ обнаружено слѣдующее:

$C_2O_4Na_2$	$\frac{C_1}{C_2}$ при $\frac{V_в}{V_э}=1$	$\frac{C_1}{C_2}$ при $\frac{V_в}{V_э}=2$
$^1/_2\%$	10, 5	8, 7
1 »	14,85	10, 7
2 »	21,80	14,45

Слѣдующее увеличеніе количества соли сопровождается задерживаніемъ щавелевой кислоты воднымъ слоемъ.

Подобный же $^1/_2$-эквивалентный растворъ по прибавленіи NH_4Cl въ такомъ количествѣ, что содержаніе этой соли $= 2\%$, далъ слѣд. числа:

NH_4Cl	$\frac{C_1}{C_2}$ при $\frac{V_в}{V_э}=1$	$\frac{C_1}{C_2}$ при $\frac{V_в}{V_э}=2$
2%	8,9	6,3

Очевидно, вліяніе, противоположное первому случаю (по сравненію съ растворами щавелевой кислоты въ отсутствіи солей).

B. Изотоническіе коэффиціенты нѣкоторыхъ солей, студ. Гавр. Тимофеева [1]).

Опыты были произведены только съ Tradescantia discolor, такъ какъ Curcuma rubricaulis въ университетскомъ ботаническомъ саду не имѣлось, а у Begonia manicata клѣтки оказались настолько неоднородными, что плазмолизъ наступалъ при самыхъ разнообразныхъ концентраціяхъ. Предварительные опыты показали, что для полученія сравнимыхъ и надежныхъ результатовъ слѣдуетъ работать съ концентраціями солей отъ 0,13 до 0,18 граммо-молекулы.

Изслѣдованы слѣдующія вещества: NH_4Cl, NH_4Br, NH_4J, $NaCl$, $NaBr$, $NaNO_3$, KCl, KNO_3, мочевина $CO(NH_2)_2$. За единицу сравненія былъ взятъ іодистый калій — KJ (а не селитра—какъ у де-Фриза) на томъ основаніи, что, какъ показали первоначальные опыты, соль эта обладаетъ наибольшимъ изотоническимъ коэффиціентомъ.

Результаты этихъ изслѣдованій приведены въ слѣдующей таблицѣ:

[1]) Опредѣленіе по методу де-Фриза (de Vries).

Названіе соединеній.	Предѣлы плазмолизирующихъ концентрацій граммомолек. въ 1 литръ.	Изотоническій коэффиціентъ.			α, т. е. степень диссоціаціи.
		при $i_{KJ} = 1$.	при $i_{NH_4Br} = 1$.	при $i_{CO(NH_2)_2} = 1$.	
1. NH_4Cl	0,15 —0,18	0,887	1,039	1,729	0,73
2. NH_4Br	0,135—0,18	0,854	*1,000*	1,665	0,67
3. NH_4J	0,135—0,155	0,886	1,037	1,727	0,73
4. $NaCl$	0,13 —0,18	0,857	1,004	1,671	0,67
5. $NaBr$	0,13 —0,18	0,887	1,039	1,729	0,73
6. $NaNO_3$	0,13 —0,145	0,920	1,077	1,793	0,79
7. KCl	0,14 —0,175	0,892	1,045	1,732	0,73
8. KJ	0,12 —0,16	*1,000*	1,171	1,949	0,95
9. KNO_3	0,14 —0,18	0,887	1,039	1,729	0,73
10. $CO(NH_2)_2$	0,27 —0,315	0,513	0,601	*1,000*	*0,00*

Принявъ $i_{KJ} = 1$, для остальныхъ восьми электролитовъ получается изотоническій коэффиціентъ, въ среднемъ равный 0,884 съ погрѣшностью отъ 3,4% (для NH_4Br) до 4,1% ($NaNO_3$). Принимая во вниманіе особенности метода, можно признать результаты удовлетворительными,—тѣмъ болѣе, что нѣкоторыя изъ чиселъ совпадаютъ и съ числами де-Фриза, а также близки къ тѣмъ, которыя найдены методомъ электропроводности. Вотъ данныя для сужденія объ этомъ:

$$i_{CO(NH_2)_2} = 100.$$

Соли.	По автору.	По де-Фризу.	По электропроводн.
NH_4Cl	173	182	185
$NaCl$	179	179	182
$NaNO_3$	179	176	173
KCl	173	181	184
KNO_3	173	176	180

C.—Кріоскопическія наблюденія.

1. Кріоскопическія наблюденія надъ разными формами сѣры,

С. Ф. Попова.

Диметиланилинъ—$C_6H_5N(CH_3)_2$. Т. пл. 0°,5; молекулярн. вѣсъ=121; молекулярн. пониженіе=58,02. Опыты показали, что съ увеличеніемъ концентраціи [1]) раствора молекулярный вѣсъ сѣры и соотвѣтственно количество атомовъ въ молекулѣ сѣры увеличивается и только начиная съ концентрацій извѣстной величины получаются результаты болѣе или менѣе согласные и молекулярный вѣсъ сѣры подходитъ къ нормальному. Такъ:

Сѣра аморфная

концентрація	молекул. вѣсъ	колич. атом. въ молекулѣ
отъ 0,02 до 0,46	отъ 34,2 до 149,3	отъ 1 до 4.7
0,48	193,7	6
0,58	204,1	6,4
0,81	196,4	6,1

Сѣра октаэдрическая.

концентрація	молекул. вѣсъ	колич. атом. въ молекулѣ
отъ 0,02 до 0,24	отъ 64,3 до 120,5	отъ 2 до 3,8
0,67	197	6,1
2,01	238,6	7,4

Сѣра призматическая.

концентрація	молекул. вѣсъ	колич. атом. въ молекулѣ
отъ 0,02 до 0,13	отъ 86,5 до 189,7	отъ 2,7 до 5,9
0,46	205,3	6,4

Бензолъ—C_6H_6. Т. пл. 5°5; молекулярн. вѣсъ = 78; молекулярн. пониженіе = 50.

Увеличеніе молекулярнаго вѣса съ увеличеніемъ концентраціи до извѣстнаго предѣла наблюдается также и въ бензолѣ. Такъ:

Сѣра аморфная.

концентрація	молекул. вѣсъ	колич. атом. въ молекулѣ
отъ 0,02 до 0,15	отъ 52,5 до 122,6	отъ 1,6 до 3,8
0,44	200,7	6,2

Сѣра октаэдрическая.

концентрація	молекул. вѣсъ	колич. атом. въ молекулѣ
отъ 0,02 до 0,22	отъ 50,3 до 139,8	отъ 1,6 до 4,4
0,43	194,1	6,1

Сѣра призматическая.

концентрація	молекул. вѣсъ	колич. атом. въ молекулѣ
отъ 0,02 до 0,21	отъ 47,5 до 129,5	отъ 1,5 до 4
0,43	183,5	5,7

Разсмотрѣніе приведенныхъ данныхъ позволяетъ заключить: 1) что ассоціирующая способность диметиланилина такова же,

[1]) Подъ концентраціей разумѣется количество сѣры въ граммахъ, заключающееся въ 100 граммахъ раствора.

какъ у бензола, 2) что всѣ три разновидности сѣры въ этомъ случаѣ ведутъ себя одинаково и 3) что усложненіе частицы находится въ прямой зависимости отъ концентраціи.

---

2. Кріоскопическія наблюденія надъ растворами щавелевой кислоты въ присутствіи нейтральныхъ солей, студ. А. Федорова.

Были приготовлены растворы кислоты и солей отъ $^1/_2$-эквивал. въ литрѣ до $^1/_{16}$ и $^1/_{32}$ и изучено пониженіе температуры застыванія для каждаго изъ нихъ. Опредѣленія производились въ обыкновенномъ Бекманновскомъ приборѣ.

Таблица I.

$C_2O_4H_2$.	пониж. т. зам.
$^1/_2$ эквивал. (0,02291)	0,680
$^1/_4$ »	0,370
$^1/_8$ »	0,210
$^1/_{16}$ »	0,120

NH_4Cl	пониж. т. зам.	$C_2O_4(NH_4)_2$	пониж. т. зам.
$^1/_2$ эквивал. (0,02675)	1,755	$^1/_2$ эквивал. (0,031)	—
$^1/_4$ »	0,870	$^1/_4$ »	0,655
$^1/_8$ »	0,450	$^1/_8$ »	0,360
$^1/_{16}$ »	0,240	$^1/_{16}$ »	0,195
$^1/_{32}$ »	0,190	$^1/_{32}$ »	0,110

Таблица II.

	$^1/_2$ экв. $C_2O_4H_2$			
	NH_4Cl		$C_2O_4(NH_4)_2$	
	Набл.	Выч.[1])	Набл.	Выч.
$^1/_8$ эк.	0,60	0,565	0,49	0,52
$^1/_{16}$ эк.	0,57	0,46	0,46	0,44
	$^1/_4$ экв. $C_2O_4H_2$			
	NH_4Cl		$C_2O_4(NH_4)_2$	
	Набл.	Выч.	Набл.	Выч.
$^1/_2$ эк.	1,08	1,06	—	—
$^1/_4$ эк.	0,67	0,62	0,50	0,51
	$^1/_8$ экв. $C_2O_4H_2$			
	NH_4Cl		$C_2O_4(NH_4)_2$	
	Набл.	Выч.	Набл.	Выч.
$^1/_2$ эк.	0,965	0,98	—	—
$^1/_4$ эк.	0,58	0,54	0,42	0,43

Таблица III.

	$^1/_2$ экв. $C_2O_4H_2$			
	NH_4Cl		$C_2O_4(NH_4)_2$	
	Набл.	Выч.	Набл.	Выч.
$^1/_8$ эк.	0,60	0,61	0,49	0,565
$^1/_{16}$ эк.	0,57	0,56	0,46	0,48
	$^1/_4$ экв. $C_2O_4H_2$			
	NH_4Cl		$C_2O_4(NH_4)_2$	
	Набл.	Выч.	Набл.	Выч.
$^1/_2$ эк.	1,08	1,08	—	—
$^1/_4$ эк.	0,67	0,66	0,50	0,57
	$^1/_8$ экв. $C_2O_4H_2$			
	NH_4Cl		$C_2O_4(NH_4)_2$	
	Набл.	Выч.	Набл.	Выч.
$^1/_2$ эк.	0,965	0,99	—	—
$^1/_4$ эк.	0,58	0,57	0,42	0,48

---

[1]) Вычислялось такъ: $^1/_2$ экв. $C_2O_4H_2$ — 0°680 и $^1/_8$ экв. NH_4Cl — 0°,450, откуда $\frac{0,680 + 0,450}{2} = 0°,565$.

Въ таблицѣ III каждое наблюденное пониженіе точки замерзанія сравнено съ суммою пониженій вдвое болѣе разбавленныхъ растворовъ. Напр., пониженіе точки замерзанія смѣси $^1/_2$-эквивалентной $C_2O_4H_2$ съ $^1/_8$-эквивалентнымъ NH_4Cl сравнено съ суммою пониженій для $^1/_4$-эквивалентной кислоты и $^1/_{16}$-эквивалентнаго NH_4Cl и т. д. Какъ видно изъ этой таблицы III, совпаденіе наблюдается только при NH_4Cl; при $C_2O_4(NH_4)_2$ же наблюденная величина меньше теоретической и эта разница настолько значительна, что приписать ее погрѣшностямъ опыта никакъ нельзя. Эти данныя какъ бы указываютъ на то, что при смѣшеніи растворовъ $C_2O_4H_2$ и NH_4Cl они только вдвое разбавляются, реакціи же никакой не происходитъ, и поэтому наблюденное пониженіе точки замерзанія представляетъ сумму пониженій для отдѣльныхъ, вдвое болѣе слабыхъ растворовъ щавелевой кислоты и хлористаго аммонія. Для смѣси же растворовъ $C_2O_4H_2$ и $C_2O_4(NH_4)_2$ наблюденное пониженіе вездѣ меньше суммы пониженій для отдѣльныхъ, вдвое болѣе разбавленныхъ растворовъ, а это можетъ служить подтвержденіемъ предположенія, что при смѣшеніи названныхъ растворовъ образуется кислая или сложная соль.

D. Эбулліоскопическія наблюденія.

1. Къ вопросу о молекулярномъ вѣсѣ сѣры въ растворѣ, студ. Гавр. Тимофеева [1]).

Сѣра октаэдрическая.

a. Растворитель хлороформъ.

$K = 3660$.

P	p	%	T_0	T_1	Δ	M
20,14	0,1598	0,793	2,60	2,75	0,15	193
21,90	0,2147	0,980	2,61	2,80	0,19	194
21,94	0,0845	0,385	2,58	2,65	0,07	201
21,94	0,1668	0,760	2,58	2,72	0,14	198
21,94	0,2288	1,043	2,58	2,78	0,20	190
21,94	0,2748	1,252	2,58	2,83	0,25	183
21,94	0,3432	1,569	2,58	2,88	0,30	190
21,94	0,3968	1,802	2,58	2,925	0,345	191

Въ среднемъ $M = 193$ ($S_6 = 192$).

[1]) Опредѣленія производились при помощи Бекманновскаго аппарата — Siedepunctsmethode — вторая форма.

b. Растворитель сѣроуглеродъ.

K = 2370

P	p	%	T_0	T_1	Δ	M
17,88	0,2750	1,538	2,875	3,015	0,14	260
17,88	0,4090	2,227	2,875	3,11	0,225	240
23,90	0,3580	1,498	2,95	3,09	0,14	253
23,90	0,4171	1,745	2,95	3,12	0,17	243
23,90	0,5649	2,363	2,95	3,185	0,235	238
24,05	0,2447	0,970	2,955	3,05	0,095	254
27,03	0,1366	0,505	2,955	3,005	0,05	239
40,02	0,2940	0,73	1,895	1,965	0,07	249
40,02	0,4464	1,12	1,895	2,000	0,105	251
40,02	0,6034	1,51	1,895	2,035	0,14	255
35,74	0,4807	1,37	1,945	2,07	0,125	255
35,74	0,6535	1,83	1,945	2,11	1,165	262

Въ среднемъ $M = 250$ ($S_8 = 256$).

c. Растворитель бензолъ.

$K = 2670$.

P	p	%	T_0	T_1	Δ	M
13,62	0,0269	0,198	3,55	3,575	0,025	210
13,62	0,0539	0,396	3,55	3,59	0,04	264
13,62	0,1065	0,782	3,55	3,62	0,07	298
15,48	0,0302	0,195	3,54	3,625	0,085	200
14,63	0,0166	0,113	3,50	3,52	0,02	151
14,63	0,0455	0,311	3,50	3,535	0,035	237
14,63	0,0869	0,594	3,50	3,555	0,055	288
14,63	0,1463	1,000	3,50	3,59	0,09	296
14,63	0,1888	1,585	3,50	3,61	0,11	313

P	p	%	T_0	T_1	Δ	M
14,42	0,2179	1,509	2,98	3,115	0,135	298
14,42	0,2876	1,992	2,98	3,165	0,185	286

Выводы.

Частичный вѣсъ сѣры въ	$CHCl_3$	193	$S_6 = 192$
» » » »	CS_2	250	$S_8 = 256$
» » » »	C_6H_6	151—313	$S_5 = 160$; $S_9 = 288$; $S_{10} = 320$

---

2. Нѣсколько наблюденій надъ приложимостью формулы Нернста для смѣси двухъ растворителей, студ. Гавр. Тимофеева [1]).

Если a молекулъ растворенпаго вещества находятся въ смѣси n_1 граммолекулъ одного растворителя и n_2 граммолекулъ другого, то

$$a = n_1 ln \frac{p_1}{p'_1} + n_2 ln \frac{p_2}{p'_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Значенія p'_1 и p'_2 относятся къ температурѣ $T+dT$, значенія же p'_1 и p'_2 — къ температурѣ T; чтобы и послѣднія привести къ $T+dT$, когда они обращаются въ p_1+dp_1, можно пользоваться формулой Нернста

$$p_1 + dp_1 = p_1 + dP_1 \frac{p}{P_1},$$

гдѣ P_1 есть упругость пара чистаго растворителя при температурѣ $T+dT$, а dP_1—измѣненіе ея при нагрѣваніи отъ T до $T+dT$. Въ такомъ случаѣ:

$$a = n_1 ln \frac{p_1\left(1 + \frac{dP_1}{P_1}\right)}{p'_1} + n_2 ln \frac{p_2\left(1 + \frac{dP_2}{P'_2}\right)}{p'_2} \quad . \quad . \quad (2)$$

Такъ какъ составъ пара надъ растворомъ и надъ чистымъ растворителемъ, какъ показали опыты, почти одинаковъ, т. е. $p_1 = p'_1$ и $p_2 = p'_2$; если, далѣе, ΔP_1 и ΔP_2 будутъ измѣненія упругостей паровъ растворителей на 1° (вблизи $T°$), т. е.:

$$dP_1 = \Delta P_1 . dT \text{ и } dP_2 = \Delta P_2 dT,$$

то:

$$a = n_1 ln \left(1 + \frac{\Delta P_1 . dT}{P_1}\right) + n_2 ln \left(1 + \frac{\Delta P_2 . dT}{P_2}\right) . \quad . \quad (3)$$

Съ цѣлью провѣрить справедливость этого равенства, долженствующаго по вычисленію обѣихъ частей дать тождество, изслѣдо-

---

[1]) Zeitsch. phys. Chem., 11, 1 и 7.

ваны были смѣси [1]): $CH_3.COOH+H_2O$ и $CH_3COOH+C_6H_6$; въ качествѣ растворяемаго вещества въ первомъ случаѣ была взята борная кислота $B(OH)_3 = 62$, во второмъ — бензойная кислота $C_6H_5COOH=122$.

Вычисленіе результатовъ производилось слѣдующимъ образомъ. Величины P_1 и P_2 брались изъ таблицъ Ландольта и Бернштейна также, какъ ΔP_1 и ΔP_2; такъ какъ величины P (для $CH_3.COOH$ и C_6H_6) даны для температуръ съ интервалами въ 5°, то для нахожденія значеній P для промежуточныхъ температуръ приходилось интерполировать, принимая равномѣрное ихъ измѣненіе въ предѣлахъ 5°; кромѣ того дѣлался пересчетъ этихъ значеній отъ нормальнаго (760 мм.) давленія на дѣйствительное давленіе обычнымъ путемъ. Величины n_1 и n_2 находились путемъ дѣленія вѣса растворителя на его частичный вѣсъ; такъ какъ частичный вѣсъ уксусной кислоты, какъ извѣстно, не является величиной постоянной, но измѣняется съ температурой, то вычисленіе его производилось при помощи формулы Гиббса:

$$log \frac{2{,}073(D-2{,}073)}{(4{,}146-D)^2} + \frac{3520}{t_c+273} + log\ p - 11{,}349, \quad . \quad . \quad (4)$$

гдѣ D есть плотность пара CH_3COOH, t_c — температура кипѣнія, p_1—парціальное давленіе ея пара. Путемъ простого алгебраическаго преобразованія формула Гиббса принимаетъ простой и удобный для вычисленія видъ; такъ какъ правая часть равняется лог. дроби, стоящей въ лѣвой части (4), то, обозначая первую черезъ A, а вторую—черезъ N, имѣемъ:

$$log\ N = A;$$

вычисливъ правую часть ($=A$), найдемъ и N, а тогда:

$$D = \frac{2{,}073}{2N}\left(4N+1 \pm \sqrt{4N+1}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

По этой формулѣ и производились вычисленія плотности, частичный же вѣсъ находился, какъ обыкновенно:

$$M = 28{,}88D$$

Какъ примѣръ разсчета результатовъ опыта приводимъ весь журналъ № 1.

№ 1.

CH_3COOH — 99,47 гр. (89,61%).
H_2O — 11,53 »

Температура кипѣнія 105,5°.
Давленіе 765,5 мм.

---

[1]) Опредѣленія производились помощью Бекманновскаго аппарата — Siedepunctsmethode — первой формы.

Упругость пара $CH_3COOH = P_2 = 494{,}46$, $\Delta P_2 = 17{,}17$.
» » $H_2O = P_1 = 928{,}81$, $\Delta P_1 = 32{,}12$.
Молекул. вѣсъ пара $CH_3COOH = 97{,}19$.
» » » $H_2O = 18$.

Составъ пара. {Надъ чистымъ растворителемъ 81,67% CH_3COOH.
Надъ растворомъ 79,83% CH_3COOH.

$B(OH)_3 = 62$	T_0	T_1	dT
0,2292	0,80	1,04	0,24 : 3 = 0,08 (изъ 3-хъ опредѣленій).

$$\frac{0{,}2292}{62.2{,}30259} = \frac{11{,}53}{18}\, log\left(1 + \frac{32{,}12.0{,}58}{928{,}81}\right) + \frac{99{,}47}{97{,}19}\, log\left(1 + \frac{17{,}17.0{,}08}{494{,}46}\right)$$

$$0{,}00160 = 0{,}00199.$$

№ 2.

CH_3COOH — 33,27 гр. (26,73%).
H_2O — 94,93 »

Температура кипѣнія 94,5°.
Давленіе 764,0 мм.

$$0{,}01031 = 0{,}01002.$$

Если вовсе исключить одинъ растворитель, напр. CH_3COOH, то второй членъ первой части равенства (3) обратится въ нуль, а равенство должно остаться тождествомъ:

№ 3.

H_2O—121,7 гр.

Температура кипѣнія 99,6°.
Давленіе 748,4 мм.

$$0{,}00085 = 0{,}00115.$$

№ 4.

CH_3COOH — 74,56 гр. (62,71%).
C_6H_6 — 44,34 гр.

Температура кипѣнія 81,5°.
Давленіе 754,8 мм.

$$0{,}00296 = 0{,}00361.$$

№ 5.

CH_3COOH — 131,8.

Температура кипѣнія 118,9°.
Давленіе 755,8 мм.

$$0{,}00349 = 0{,}00312.$$

Выводы.

		Разность:
I. CH_3COOH — H_2O:		
1. 89,61%	0,00160 = 0,00199	+ 0,00039
2. 26,73%	0,01031 = 0,01002	— 0,00029
II. H_2O:		
3. 100%	0,00085 = 0,00115	+ 0,00030
III. CH_3COOH — C_6H_6:		
4. 62,71%	0,00296 = 0,00361	+ 0,00065
IV. $CH_3.COOH$:		
5. 100%	0,00349 = 0,00312	— 0,00037

Е. Электропроводность растворовъ.

1. Электропроводность раствора $VOCl_3$ въ водѣ, А. А. Агафонова.

Проф. И. П. Осиповъ замѣтилъ, что при долговременномъ стояніи въ закрытыхъ пришлифованными пробками сосудахъ водныхъ растворовъ $VOCl_3$ [1]), въ послѣднихъ появляется помутнѣніе, а безцвѣтная жидкость измѣняетъ свой цвѣтъ въ интенсивный лимонно-желтый. Предположивъ, что мы имѣемъ здѣсь дѣло съ какой-нибудь реакціей, былъ намѣченъ рядъ опытовъ, какъ съ $VOCl_3$, такъ и съ нѣкоторыми другими соединеніями того же металла. Я взялъ на себя опредѣленія электропроводности растворовъ $VOCl_3$.

Измѣренія сопротивленія производились въ большинствѣ случаевъ по способу Кольрауша, т. е., при помощи телефона, при чемъ, однако, примѣнялся методъ «подстановки», т. е. послѣ окончательной установки въ точкѣ умолканія (или минимума) звука растворъ выключался изъ цѣпи, а на его мѣсто вводился магазинъ сопротивленія, при чемъ, очевидно, сопротивленіе, введенное на этомъ магазинѣ, представляло сопротивленіе раствора.

Для провѣрки мною былъ примѣненъ методъ «перестановки сопротивленій». Токъ, проходившій сначала черезъ магазинъ сопротивленія, при помощи коммутатора Поля токъ пропускался черезъ растворъ, а проходившій раньше черезъ растворъ направлялся въ магазинъ. Результаты сравненія чиселъ, полученныхъ этими двумя методами, приведены въ слѣдующей таблицѣ:

Количество литровъ раствора, заключающаго 1 граммомолек. $VOCl_3$.	Сопротивленіе, наблюденное по методу «подстановки».	Сопротивленіе, наблюденное по методу «перестановки».
74,06	12,5	12,55
»	12,3	12,45
107,034	17,0	17,1
»	16,4	16,25
85,494	12,8	12,8
1070,341	141,0	140,85
»	134,0	134,05
10703,41	1337,0	1335,2

[1]) Растворы эти получались при калориметрическихъ опредѣленіяхъ.

Для всѣхъ опытовъ бралась вода, полученная перегонкой обыкновенной дестиллированной воды съ марганцовокаліевой солью и известковымъ молокомъ, при чемъ между ретортой и холодильникомъ Либиха ставился собиратель капель. Сопротивленіе току такой воды оказалось больше 22220 омовъ.

Изъ раствора, содержавшаго 1 граммолекулу $VOCl_3$ въ 107,034 литрахъ, было приготовлено разбавленіемъ въ 10, 100 и 1000 разъ еще три раствора съ содержаніемъ 1 моля трихлорванадила соотвѣтственно въ 1070,34; 10703,4 и въ 107034 литрахъ, что было сдѣлано съ цѣлью опредѣлить μ_∞ (молекулярную проводимость безконечно разбавленнаго раствора).

Измѣненіе электропроводности раствора, содержащаго 1 моль $VOCl_3$ въ 74,06 литрахъ, въ зависимости отъ времени.

Число дней, черезъ которое производились наблюденія.	w, сопротивленіе, наблюд. на магазинѣ.	t, температура термостата.	$\Lambda = {}^{d}/_{w}$, удѣльная электропроводность.	$\mu = \Lambda . v . 10^7$, молекулярная проводимость.	$\lambda = {}^{\mu}/_{3}$, эквивалент. электропров.
Тотчасъ по раствореніи.	12,40	18°	$7,2823.10^{-7}$	539,32	179,77
8	12,30	»	$7,3414.10^{-7}$	543,70	181,23
40	11,85	»	$7,6203.10^{-7}$	564,35	188,12
46	11,10	»	$8,1352.10^{-7}$	602,49	200,83
48	11,60	»	$7,7845.10^{-7}$	576,51	192,17
55	12,50	»	$7,2240.10^{-7}$	535,01	178,34

α—электрич. емкость сосуда Арреніуса $=$ 0,00000903.

При нагрѣваніи растворовъ $VOCl_3$, начиная съ 50° и выше, окраска растворовъ становилась интенсивнѣе, переходила изъ желтаго въ бурый цвѣтъ, но съ теченіемъ времени, по охлажденіи до 18°, побурѣніе это исчезало. Сопротивленіе раствора, нагрѣтаго до 50°, измѣрено, уже когда жидкость пріобрѣла первоначальный цвѣтъ, что произошло очень быстро. Сопротивленіе же растворовъ, нагрѣтыхъ до 60°, 70° и 80° измѣрялось раньше исчезновенія побурѣнія. Кромѣ того, одна порція, нагрѣтая до 80°, была остужена медленно (въ теченіе 2 часовъ), и тогда уже было произведено измѣреніе сопротивленія. Эта порція отмѣчена *.

Сопротивленіе раствора содержащаго 1 моль $VOCl_3$ въ 78,204 литрахъ, послѣ 42-хъ-дневнаго храненія, въ зависимости отъ нагрѣванія.					
Температура нагрѣванія въ закрытыхъ пробиркахъ.	w	t	Λ	μ	λ
30°	12,2	18°	$7{,}4017.10^{-7}$	578,84	192,95
40°	»	»	»	—	—
50°	»	»	»	—	—
60°	10,95	»	$8{,}2467.10^{-7}$	644,93	214,98
70°	10,75	»	$8{,}4000.10^{-7}$	656,91	218,97
80°	10,85	»	$8{,}3226.10^{-7}$	650,87	216,96
* 80°	11,60	»	$7{,}7845.10^{-7}$	608,78	202,93

Опыты имѣютъ быть продолжены.

---

2. Электропроводность растворовъ щавелевой кислоты въ присутствіи нейтральныхъ солей, студ. А. Федорова.

Для измѣренія электропроводности примѣнялся методъ Кольрауша—Оствальда.

Удѣльныя проводности отдѣльныхъ растворовъ [1]).			
	$^1/_2$ экв.	$^1/_4$ экв.	
$C_2O_4H_2$	3794	2389	—
$C_2O_4(NH_4)_2$	4300	2345	—
NH_4Cl	4778	2745	—

Удѣльныя проводности смѣсей [1]).			
Эквивален.	Среднія наблюденія.	$^1/_2$ экв. $C_2O_4H_2$	Отступленія.
$^1/_2NH_4Cl$	4286	5160	+ 20%
$^1/_2C_2O_4(NH_4)_2$	4047	2224	— 45%
$^1/_4NH_4Cl$	3269	3686	+12,7%
$^1/_4C_2O_4(NH_4)_2$	3069	1720	— 44%

[1]) При каждомъ числѣ подразумѣвается $\cdot 10^{-9}$.

Удѣльныя проводимости смѣсей [1]).			
Конц. въ эквив.	$^1/_4$ экв. $C_2O_4H_2$		
$^1/_2NH_4Cl$	3584	4031	+ 12,5%
$^1/_2C_2O_4(NH_4)_2$	3340	2115	— 36,7%

Изъ приведенной таблицы видно, что во всѣхъ смѣсяхъ съ NH_4Cl наблюденная проводность была болѣе средней на 12,5—20%, тогда какъ въ смѣсяхъ съ $C_2O_4(NH_4)_2$ отклоненія были въ обратную сторону и притомъ гораздо больше—до 45%.

Изъ Физико-химической лабораторіи Кіевскаго Политехническаго Института.

Соединенія нѣкоторыхъ солей трихлор- и трибромуксусныхъ кислотъ съ кетонами и алдегидами.

Л. Кобозева.

Занимаясь изслѣдованіемъ отношенія кислой трихлоруксуснокаліевой соли къ органическимъ растворителямъ, я замѣтилъ, что изъ растворовъ этой соли въ ацетонѣ при охлажденіи выпадаютъ кристаллы, непохожіе на кристаллы кислой соли; они быстро на воздухѣ вывѣтриваются и сухіе сильно пахнутъ ацетономъ; это заставило меня предположить, не окажутся ли они соединеніемъ кислой соли съ ацетономъ; анализъ подтвердилъ сдѣланное предположеніе, что и побудило меня поставить въ этомъ направленіи рядъ опытовъ съ другими кетонами и алдегидами; кромѣ солей трихлоруксусной кислоты были взяты соли трибромуксусной кислоты.

Кислыя соли готовились или обмѣннымъ разложеніемъ кислотъ съ KCl или NH_4Cl, при чемъ осаждаются кислыя соли, или же нейтрализаціей кислотъ необходимымъ количествомъ углекислой соли; послѣднимъ способомъ приготовлялась CCl_3CO_2K.

Испытаніе на чистоту приготовленныхъ солей дало слѣдующіе результаты.

---

[1]) При каждомъ числѣ подразумѣвается $\cdot 10^{-9}$.

Въ $(CCl_3COO)_2HK$, полученной обмѣннымъ разложеніемъ, найдено: свободной CCl_3COOH въ среднемъ 45,17%, а теорія требуетъ 44,77%; K въ видѣ K_2SO_4 и KCl въ среднемъ 10,47% вмѣсто 10,69%; свободная кислота опредѣлялась титрованіемъ навѣски соли баритомъ, а K опредѣлялся или прокаливаніемъ опредѣленной навѣски соли, при чемъ послѣдняя разлагалась съ образованіемъ KCl, который и взвѣшивался, или же выпариваніемъ навѣски соли съ H_2SO_4 и взвѣшиваніемъ K_2SO_4.

Въ $(CBr_3COO)_2HK$, приготовленной обмѣннымъ разложеніемъ, найдено: свободной CBr_3CO_2H въ среднемъ изъ трехъ опредѣленій 47,79% вмѣсто 47,0% и K (въ видѣ K_2SO_4)—6,55% вмѣсто 6,19%. Въ $(CBr_3CO_2)_2HK$, приготовленной изъ CO_3K_2 и CBr_3CO_2H, найдено:

CBr_3CO_2H—(I) 47,37% и (II) 47,27% вмѣсто 47%:
I. Въ навѣскѣ соли 0,3363 гр. найдено свободной CBr_3CO_2H 0,1593 гр.
II. » » » 0,6631 гр. » » » 0,3133 гр.

$(CCl_3CO_2)_2H.NH_4$ приготовлена обмѣннымъ разложеніемъ NH_4Cl и CCl_3CO_2H; осаждается кислая соль въ видѣ большихъ октаэдровъ съ квадратнымъ основаніемъ, ничѣмъ по виду не отличающихся отъ аналогичной каліевой соли; въ навѣскѣ соли 0,6153 гр. найдено свободной CCl_3CO_2H 0,2933 гр., т. е. 47,99%, а теорія требуетъ 47,52%.

$(CBr_3CO_2)_2H.NH_4$ приготовлена такъ же, какъ и $(CCl_3CO_2)_2H.NH_4$; кристаллы ея имѣютъ такой же видъ, какъ и $(CBr_3CO_2)_2HK$; въ навѣскѣ соли 0,4677 гр. найдено свободной CBr_3CO_2H 0,2298 гр., т. е. 49,15% вмѣсто 48,60%.

Изъ кетоновъ и алдегидовъ были взяты слѣдующіе: CH_3COCH_3, $CH_3COC_2H_5$, $CH_3COC_3H_7$ (норм.), $CH_3COC(CH_3)_3$, $C_2H_5COC_2H_5$, $CH_3COCH_2COCH_3$, $CH_3COC_6H_5$, затѣмъ уксусный, валеріановый, бензойный, салициловый и коричный алдегиды.

Съ большинствомъ изъ перечисленныхъ кетоновъ и алдегидовъ удалось получить соединенія, которыя отвѣчаютъ такимъ формуламъ $(Ac)_2HK.X$ или $(Ac)_2HK.2X$, гдѣ Ac—обозначаетъ кислотный остатокъ, а X кетонъ или алдегидъ; соединенія эти получаются или при испареніи растворовъ солей въ алдегидахъ и кетонахъ, или выпадаютъ изъ насыщенныхъ растворовъ, приготовленныхъ при нагрѣваніи, при чемъ иногда такое двойное соединеніе выпадаетъ сразу, иногда же спустя нѣкоторое время; получившіеся кристаллы на воронкѣ съ отсасываніемъ отдѣлялись отъ маточнаго раствора, иногда они промывались, затѣмъ просушивались отжима-

ніемъ между листами пропускной бумаги и сохранялись въ запаянныхъ пробиркахъ.

Температура плавленія соединеній опредѣлялась въ запаянномъ капиллярѣ, при чемъ въ большинствѣ случаевъ при плавленіи не получалось совершенно прозрачной жидкости, вслѣдствіе наступающаго при этомъ разложенія соединеній; температура отмѣчалась та, при которой соединеніе начинало плавиться.

Анализъ соединеній производился такимъ образомъ: свободная кислота опредѣлялась титрованіемъ при помощи барита, К опредѣлялся выпариваніемъ навѣски вещества съ H_2SO_4 и взвѣшиваніемъ получившагося при этомъ K_2SO_4; высушиваніемъ до постояннаго вѣса вещества въ воздушной банѣ при 50°—60° въ нѣкоторыхъ случаяхъ опредѣлялась летучая составная часть соединеній, напримѣръ, ацетонъ.

Алдегиды и кетоны были получены отъ Кальбаума и испытаніе ихъ на чистоту состояло въ опредѣленіи температуры кипѣнія.

Послѣ этихъ общихъ замѣчаній перехожу къ описанію тѣхъ соединеній, которыя мнѣ удалось получить.

I. Соединенія съ ацетономъ.

Ацетонъ кипѣлъ при 56°—58°; для опытовъ была взята часть препарата, гнавшаяся при 56,0°—56,2° при 745 мм.

$(CCl_3CO_2)_2HK$ даетъ два соединенія съ ацетономъ:

1. При испареніи ацетона изъ раствора $(CCl_3CO_2)_2HK$ при охлажденіи выпадаютъ игольчатые кристаллы, плавящіеся при 39° и имѣющіе такой составъ: $(CCl_3CO_2)_2HK.2(CH_3)_2CO$, какъ показываетъ анализъ сухихъ, отжатыхъ между листами пропускной бумаги кристалловъ:

Въ навѣскѣ	1,1821 гр.	найдено свобод.	CCl_3CO_2H	0,3975 гр.,	т. е. 34,04%,	а теорія треб.		33,96
»	1,0216	»	К	0,0812 »	» 7,94	»	»	8,12
»	»	»	$(CH_3)_2CO$	0,2615 »	» 25,59	»	»	24,17

Была сдѣлана попытка опредѣлить молекулярный вѣсъ полученнаго соединенія, при чемъ для молекулярнаго вѣса въ уксусной кислотѣ при температурѣ ея плавленія получились такія числа: 137 и 136 изъ слѣдующихъ данныхъ опыта: навѣски вещества 0,4792 гр. и 1,077 гр., навѣска CH_3CO_2H—30,272 гр., пониженіе температуры замерзанія 0,447° и 1,021°; теорія для $(CCl_3CO_2)_2HK.2(CH_3)_2CO$ требуетъ 480; это даетъ поводъ заключить, что соединеніе въ уксусной кислотѣ диссоціируетъ на CCl_3CO_2H, CCl_3CO_2K, CH_3COCH_3 и

CH_3COCH_3 и что диссоціація одной изъ составныхъ частей при этомъ неполная ($136 > 120$).

2. Изъ очень крѣпкихъ растворовъ въ ацетонѣ $(CCl_3CO_2)_2HK$, приготовленныхъ при нагрѣваніи, выпадаютъ при охлажденіи кристаллы, имѣющіе такой составъ: $(CCl_3CO_2)_2HK.(CH_3)_2CO$—соединеніе кислой соли съ 1 частицей ацетона, какъ показываютъ слѣдующія данныя анализа:

вѣскѣ 0,6322 гр. найдено свобод.	CCl_3CO_2H	0,2443 гр.,	т. е. 38,65%,	а теорія треб.	38,60%
» 0,9726 » »	K	0,0919 »	» 9,45 »	» »	9,00 »
» » » »	CH_3COCH_3	0,1388 »	» 14,37 »	» »	13,98 »

Такого состава соединеніе получается, если $(CCl_3CO_2)_2HK$ облить ацетономъ (при этомъ кислая соль спекается), растереть въ ступкѣ, избытокъ ацетона отсосать на воронкѣ и отжать между листами пропускной бумаги; въ полученномъ такимъ способомъ соединеніи была опредѣлена свободная CCl_3CO_2H, при чемъ въ навѣскѣ 0,5820 гр. найдено ея 0,2234 гр., т. е. 38,39% вмѣсто 38,60%; составъ кристалловъ, очевидно, тотъ же, что и предыдущихъ; плавятся они при 56°.

3. CCl_3CO_2K даетъ съ ацетономъ соединеніе такого состава: $CCl_3CO_2K.CH_3COCH_3$; это прозрачныя длинныя четырехгранныя призмы, на воздухѣ быстро тускнѣющія; въ этихъ кристаллахъ былъ опредѣленъ калій:

Въ навѣскѣ 0,3894 гр. найдено K 0,0594 гр. или 15,26%, а вычислено по формулѣ $CCl_3CO_2K.(CH_3)_2CO$ 15,0%.

При нагрѣваніи соединеніе разлагается, не плавясь.

$(CBr_3CO_2)_2KH$ въ присутствіи ацетона разлагается, почему и не удалось получить соединенія, но что оно образуется, въ этомъ едва ли можно сомнѣваться, такъ какъ соль эта при обливаніи ацетономъ спекается.

4. Если растворить $(CCl_3CO_2)_2NH_4H$ въ ацетонѣ, то при испареніи ацетона получаются кристаллы съ различнымъ содержаніемъ ацетона, смотря по тому, насколько быстро происходило испареніе.

При быстромъ испареніи ацетона (въ теченіе 5—6 часовъ) выпадаютъ кристаллы, по виду не отличающіеся отъ кристалловъ кислой соли, которымъ, судя по содержанію въ нихъ свободной кислоты, надо дать такую формулу $[(CCl_3CO_2)_2HNH_4]_4(CH_3)_2CO$, такъ:

Въ навѣскѣ 0,6144 гр. найдено свободной CCl_3CO_2H 0,2793 гр., т. е. 45,41%
» 0,7405 гр. » » » 0,3361 гр. » 45,39 »
Теорія же для формулы $[(CCl_3CO_2)_2HNH_4]_4CH_3COCH_3$ требуетъ CCl_3CO_2H 45,59%.

Кристаллы, сначала совершенно прозрачные, на воздухѣ вывѣтриваются и бѣлѣютъ.

При медленномъ испареніи ацетона (въ теченіе 2 дней) изъ раствора, находящагося въ стаканѣ, накрытомъ опрокинутой воронкой, получаются кристаллы съ бóльшимъ содержаніемъ ацетона, такъ:

Въ навѣскѣ 0,6012 гр. найдено свободной CCl_3CO_2H 0,2692 гр., т. е. 44,78%; а формула $[(CCl_3CO_2)_2HNH_4]_3.CH_3COCH_3$ требуетъ 44,89%.

При испареніи ацетона изъ раствора въ немъ $(CBr_3CO_2)_2HNH_4$ получается жидкій остатокъ съ сильнымъ запахомъ $CHBr_3$ и кристаллы, по всей вѣроятности, ацетонбромоформа.

II. Соединенія съ метилэтилкетономъ.

$CH_3COC_2H_5$ перегонялся при 78°—80° при 756,5 мм.

5. $(CCl_3CO_2)_2HK$ хорошо растворяется въ метилэтилкетонѣ; при испареніи послѣдняго изъ раствора выпадаютъ прозрачные кристаллы, на воздухѣ быстро вывѣтривающіеся, состава $(CCl_3CO_2)_2HK.CH_3COC_2H_5$, судя по опредѣленію свободной кислоты:

Въ навѣскѣ соедин. 0,4150 гр. найдено свободн. CCl_3CO_2H 0,1558 гр., т. е. 37,54%
» » 0,3372 » » » CCl_3CO_2H 0,1267 » » 37,69%
а вычислено по формулѣ $(CCl_3CO_2)_2HKCH_3COC_2H_5$: 37,39%.

Плавятся кристаллы при 55°.

$(CBr_3CO_2)_2HK$, облитая метилэтилкетономъ, спекается и разлагается съ выдѣленіемъ пузырьковъ газа, почему соединеніе не могло быть выдѣлено.

III. Опыты съ метилпропилкетономъ.

Для опытовъ была взята фракція кетона, гнавшаяся при 101°—102° при 753 мм.

Изъ растворовъ въ этомъ кетонѣ $(CCl_3CO_2)_2HK$ выпадаютъ кристаллы кислой соли безъ всякаго измѣненія; на воздухѣ они не измѣняются, не вывѣтриваются; въ навѣскѣ 0,5332 гр. найдено свободной CCl_3CO_2H 0,2349 гр., т. е. 44,06%, а въ $(CCl_3CO_2)_2HK$ кислоты должно быть 44,77%; такъ что метилпропилкетонъ съ $(CCl_3CO_2)_3HK$ соединенія не даетъ.

$(CBr_3CO_2)_2HK$ въ этомъ кетонѣ растворяется, но черезъ нѣкоторое время выпадаетъ осадокъ—тонкія иголочки; кристаллы, отдѣленные отъ маточнаго раствора и отжатые между листами пропускной бумаги, сухіе издаютъ запахъ кетона, заключаютъ только

слѣды кислоты, что и даетъ поводъ полагать, что кристаллы эти представляютъ среднюю трихлоруксуснокаліевую соль или соединеніе ея съ метилпропилкетономъ.

IV. Соединенія съ пинаколиномъ (метилтретичнобутилкетономъ).

$CH_3COC.(CH_3)_3$ кипѣлъ при 105° — 106° при 751 мм. давленія.

6. $(CCl_3CO_2)_2HK$ въ пинаколинѣ растворяется, при чемъ изъ раствора выпадаютъ шелковистыя иголочки, плавящіяся при 84°, соединеніе кислой соли съ одной частиц. кетона $(CCl_3CO_2)_2HK.CH_3COC(CH_3)_3$:

Въ навѣскѣ 0,4934 гр. найдено свободной CCl_3CO_2H 0,1732 гр. или 35,12%, а требуется по теоріи 35,13%.

Изъ раствора $(CBr_3CO_2)_2HK$ въ пинаколинѣ тотчасъ выпадаютъ кристаллы, заключающіе только незначительное количество кислоты (1,25%); они сильно пахнутъ пинаколиномъ, при раствореніи въ водѣ остается на днѣ стакана капля кетона; если судить по опредѣленію K въ этихъ кристаллахъ, то этому соединенію надо дать такую формулу $(CBr_3CO_2)_2HK.CH_3COC(CH_3)_3$:

Въ навѣскѣ	1,2062 гр.	найдено	K 0,1019 гр.,	т. е. 8,44%,	вмѣсто	8,98%
»	1,1323 »	»	K 0,0948 »	» 8,41 »	»	—

Кристаллы разлагаются при нагрѣваніи, не плавясь; при сохраненіи они желтѣютъ.

V. Соединеніе съ ацетилацетономъ.

8. $CH_3COCH_2COCH_3$ кипѣлъ при 134°,5—135°,5 при 740 мм.

Если растворить $(CCl_3CO_2)_2HK$ въ ацетилацетонѣ при нагрѣваніи, то при охлажденіи выпадаютъ игольчатые кристаллы, которые вскорѣ растворяются и изъ прозрачнаго раствора при медленномъ испареніи кетона выпадаютъ большіе кристаллы (таблицы, имѣющія видъ ромбовъ), плавящіеся при 52°, такого состава $(CCl_3CO_2)_2HK.CH_3COCH_2COCH_3$; свободная CCl_3COOH въ нихъ не могла быть опредѣлена, такъ какъ ацетилацетонъ вступаетъ въ соединеніе со щелочью, отчего при обычныхъ условіяхъ титрованія конецъ реакціи является неяснымъ; въ водѣ соединеніе разлагается на кетонъ, остающійся на днѣ сосуда, и соль, переходящую въ растворъ; при значительномъ избыткѣ воды и въ водномъ спиртѣ все растворяется безъ остатка; формула дана на основаніи опредѣленія K обычнымъ путемъ и Cl по Каріусу:

Въ навѣскѣ:	Найдено:	Формула $(CCl_3CO_2)_2HK(CH_3)_2CH_2(CO)_2$ требуетъ:
1,6005 гр.	K 0,1384 гр., т. е. 8,64%,	K 8,40%
0,1916 »	Cl 0,0872 » » 45,51 »	Cl 45,9%

$(CBr_3CO_2)_2HK$ къ ацетилацетонѣ растворяется, но тотчасъ же изъ раствора выпадаютъ длинные игольчатые кристаллы; выдѣлить соединенiе въ чистомъ видѣ не удалось, такъ какъ кристаллы въ маточномъ растворѣ быстро разлагаются съ выдѣленiемъ пузырьковъ газа (вѣроятно CO_2).

VI. Соединенiе съ ацетофенономъ.

Взятый для опытовъ ацетофенонъ перегонялся при 202°,8—203,°8 при 740 мм.

9. $(CCl_3CO_2)_2HK$ въ ацетофенонѣ плохо растворяется; облитая имъ соль спекается; спекшаяся соль была растерта въ присутствiи $CH_3COC_6H_5$, затѣмъ отфильтрована; на фильтрѣ осталось бѣлое кристаллическое вещество, которое, послѣ отжиманiя между листами фильтровальной бумаги, совершенно сухое, плавилось при 66°; какъ показалъ анализъ, оно представляетъ соединенiе 1 частицы кислой соли съ 1 частицей $CH_3COC_6H_5$:

Въ навѣскѣ вещества 0,4631 гр. найдено свободной CCl_3CO_2H 0,1541 гр. т. е. 33,27%, а формула $CH_3COC_6H_5.(CCl_3CO_2)_2HK$ требуетъ CCl_3CO_2H 33,68%.

Водой соединенiе разлагается на $CH_3COC_6H_5$ и $(CCl_3CO_2)_2HK$.

$(CBr_3CO_2)_2HK$ въ тѣхъ же условiяхъ, какъ описано для $(CCl_3CO_2)_2HK$, даетъ соединенiе съ ацетофенономъ но оно очень непрочно,—уже при растиранiи съ ацетофенономъ, соль начинаетъ разлагаться съ выдѣленiемъ пузырьковъ газа; отфильтрованное и отжатое вещество сначала сухое при сохраненiи мокрѣетъ и повидимому претерпѣваетъ разложенiе, при чемъ въ продуктахъ разложенiя легко констатировать запахъ бромоформа. Въ виду такой непрочности соединенiя формула его не могла быть установлена, но весьма возможно, что составъ его такой: $(CBr_3CO_2)_2HK.C_6H_5COCH_3$.

VII. Опыты съ диэтилкетономъ, уксуснымъ алдегидомъ, валерiановымъ и коричнымъ алдегидами.

При охлажденiи изъ раствора въ $C_6H_5CH{:}CH.CHO$ $(CCl_3CO_2)_2HK$ выкристаллизовывается неизмѣненной, такъ:

Въ навѣскѣ 0,2811 гр. найдено свободной CCl_3CO_2H 0,1244 гр. т. е. 44,27% вмѣсто 44,78%.

Изъ раствора въ $C_2H_5COC_2H_5$ кислая трихлоруксуснокаліевая соль выкристаллизовалась безъ измѣненія:

Въ навѣскѣ 0,2988 гр. найдено CCl_3CO_2H (свободной) 0,1352 гр. т. е. 45,24%, въ кислой же соли должно быть 44,78%.

Изъ растворовъ въ уксусномъ и валеріановомъ алдегидахъ $(CH_3CO_2)_2HK$ также выпала неизмѣненной, такъ:

CH_3COH: въ навѣскѣ соли 0,7072 гр. найдено	CCl_3CO_2H	(свободн.)	0,3140 гр.	т. е.	44,40%
C_4H_9COH: » » » 0,5184 » »	CCl_3CO_2H	»	0,2326 »	»	44,87 »

Кристаллы, полученные изъ этихъ трехъ растворовъ, на воздухѣ не измѣняются, не вывѣтриваются; итакъ, съ диэтилкетономъ и алдегидами уксуснымъ, валеріановымъ и коричнымъ $(CCl_3CO_2)_2HK$ соединеній не даетъ.

VIII. Соединенія съ бензойнымъ алдегидомъ.

10. C_6H_5COH перегонялся при 178,0°—178,5° при 745 мм.

Если $(CCl_3COO)_2HK$ растворить при нагрѣваніи въ C_6H_5COH и, закупоривъ тщательно сосудъ съ растворомъ, оставить въ холодномъ мѣстѣ, то черезъ нѣкоторое время все застываетъ въ напоминающую студень массу, состоящую изъ мелкихъ, длинныхъ игольчатыхъ кристалловъ; кристаллы, отфильтрованные съ отсасываніемъ, промытые лигроиномъ, чтобы избавиться отъ механически увлеченнаго C_6H_5COH, высушенные между листами фильтровальной бумаги, плавились при 35°; данныя анализа отвѣчаютъ такому составу: $(CCl_3CO_2)_2HK.C_6H_5COH$:

Въ навѣскѣ 0,422 гр. найдено свободной	(CCl_3CO_2H 0,1463 гр.,	т. е.	34,69%,	вмѣсто	34,68%
» 1,0474 » »	(K_2SO_4 0,1847) – K 0,0828 гр.	»	7,9	»	8,44 »

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса въ уксусной кислотѣ дало число 188 (навѣска вещества 0,7174 гр., навѣска CH_3CO_2H—29,197, пониженіе температуры замерзанія 0,593°); такимъ образомъ, для молекулярнаго вѣса получается число почти въ 3 раза меньшее теоретическаго 470; если бы соединеніе въ растворѣ вполнѣ распадалось на компоненты, то получилось бы 156; бо́льшее число—188—мы наблюдаемъ или оттого, что не вся соль распалась, или же оттого, что алдегидъ въ CH_3CO_2H отчасти ассоціированъ.

11. Такимъ же точно способомъ получено соединеніе $(CBr_3CO_2)_2HK$ съ C_6H_5COH; анализъ его позволяетъ дать ему такую формулу: $(CBr_3CO_2)_2HK.C_6H_5COH$.

Въ навѣскѣ 0,2992 гр. найдено свободной	CBr_3CO_2H 0,1195 гр.,	т. е.	39,93%,	вмѣсто	40,21%
» 0,3730 » »	K_2SO_4 0,0474 гр.—K 0,0212 »	»	5,71 »	»	5,30 »;

*

это соединенiе представляетъ бѣлый порошокъ съ запахомъ бензойнаго алдегида; вода его разлагаетъ на C_6H_5COH, капельки котораго всплываютъ на поверхность, и кислую соль, растворяющуюся въ водѣ; плавится оно при 88,5°.

IX. Соединенiе съ салициловымъ алдегидомъ.

Взятъ былъ $C_6H_4(OH)COH$ съ маркой «Kahlbaum»; перегонкѣ препаратъ не подвергался, такъ какъ имѣлось его небольшое количество.

12. $(CCl_3CO_2)_2HK$ довольно хорошо растворяется въ салициловомъ алдегидѣ при нагрѣванiи; такой растворъ въ закупоренной колбочкѣ былъ оставленъ на ночь, при чемъ на другой день на днѣ колбочки оказались сростки довольно крупныхъ кристалловъ; кристаллы эти были отфильтрованы и промыты лигроиномъ, при чемъ, сначала прозрачные, они послѣ промыванiя потускнѣли; плавились они при 41°; данныя анализа приводятъ къ такой формулѣ: $[(CCl_3CO_2)_2HK]_2 . [C_6H_4(OH)COH]_3$, такъ:

Въ навѣскѣ:	Найдено:		Формула треб.
0,2182 гр.	Cl по Карiусу ($AgCl$ 0,3459 гр.)	0,0856 гр., т.е. 39,23%	38,94%
2,8552 »	K » (K_2SO_4 0,4733 »)	0,2122 » » 7,43 »	7,13 »

Потускнѣнiе кристалловъ при промыванiи лигроиномъ заставило меня заподозрить, не происходитъ ли при этомъ разложенiя получившагося сначала болѣе богатаго салициловымъ алдегидомъ соединенiя; предположенiе это оправдалось: снова полученные кристаллы не промывались лигроиномъ, а были отжаты между листами пропускной бумаги; плавились они при 38°; данныя анализа отвѣчаютъ такому составу: $(CCl_3CO_2)_2HK . [C_6H_4(OH)COH]_2$.

Въ навѣскѣ:	Найдено:		Формула треб.
0,1921 гр.	Cl по Карiусу ($AgCl$ 0,2667 гр.)	0,0659 гр., т.е. 34,30%	34,97%
1,3154 »	K » (K_2SO_4 0,1839 »)	0,0825 » » 6,27%	6,41 »

При сожженiи навѣски вещества 0,3581 гр. съ CuO (съ серебр. спиралью) найдено: CO_2—0,4726 гр. и H_2O—0,0908 или C — 35,99%, вмѣсто 35,49%
и H — 2,82 » » 2,13 »

Нѣсколько меньшее число для Cl и бóльшiя для C и H можно объяснить тѣмъ, что при отжиманiи кристалловъ не былъ совершенно удаленъ смачивающiй ихъ $C_6H_4(OH)COH$.

Итакъ, описанныя выше соли CCl_3CO_2H и CBr_3CO_2H способны съ кетонами и алдегидами давать двойныя соединенiя; эти соединенiя легко на воздухѣ вывѣтриваются, вода ихъ разлагаетъ на составныя части; въ уксусной кислотѣ, судя по измѣненiю ея точки

плавленія, они диссоціирують на соль и кетонъ или алдегидъ; при нагрѣваніи соединенія $(CCl_3CO_2)_2HK$ и безъ нагрѣванія большинство соединеній $(CBr_3CO_2)_2HK$ въ растворахъ тѣхъ же кетоновъ и алдегидовъ распадаются: соединенія $(CBr_3CO_2)_2HK$ съ нѣкоторыми кетонами поэтому даже не могли быть выдѣлены въ чистомъ видѣ; такое разложеніе для ацетонныхъ растворовъ мною въ настоящее время изслѣдовано и результаты явятся предметомъ слѣдующаго сообщенія; пока я замѣчу, что разложеніе кислыхъ солей происходитъ въ такомъ направленіи, что сначала разлагается кислота кислой соли на $CHBr_3$ или $CHCl_3$ и CO_2, а затѣмъ средняя соль въ присутствіи воды разлагается далѣе на CO_3KH и $CHBr_3$ или $CHCl_3$, при чемъ въ ацетонномъ растворѣ разложеніе сопровождается образованіемъ ацетонхлороформа $(CH_3)_2C{<}{}^{OH}_{CCl_3}$ или ацетонбромоформа $(CH_3)_2C{<}{}^{OH}_{CBr_3}$.

Что касается температуры плавленія, то она вслѣдствіе распаденія соединеній отчасти на кетонъ и кислую соль не является рѣзко выраженной; на слѣдующей таблицѣ собраны данныя для температуръ плавленія двойныхъ соединеній $(CCl_3CO_2)_2HK$ съ кетонами и алдегидами:

Формула алдегида или кетона.	CH_3COCH_3	$[CH_3COCH_3]_2$	$CH_3COC_2H_5$	$CH_3COC_3H_7$	$CH_3COC(CH_3)_3$	$CH_3COCH_2—COCH_3$	$CH_3COC_6H_5$	C_6H_5COH	$C_6H_4(OH)COH$
Темп. кипѣнія ихъ t = ...	56°,5	56°,5	80°	не даетъ соединенія.	102°	135°	202°	179°	196°,5
Темп. плавленія соединеній t' =	56°	39°	58°		84°	52°	66°	35°	38°
$t - t'$ = ...	0°,5	17°,5	22°	»	18°	83°	136°	144°	158°,5

Разсматривая значенія $t—t'$ мы замѣчаемъ, что для соединеній съ гомологами ацетона [за исключеніемъ $(CCl_3CO_2)_2HK.CH_3COCH_3$] разница $t—t'$ колеблется отъ 17,5° до 22°, для дикетона она равна 83°, а для ароматическихъ алдегидовъ и кетоновъ она измѣняется отъ 136°—158,5°; хотя изъ такого небольшого количества фактовъ трудно сдѣлать какія-либо обобщенія, тѣмъ не менѣе эти числа даютъ право сказать, что чѣмъ выше въ гомологическомъ ряду температура кипѣнія перемѣнной составной части (кетона или алдегида), тѣмъ выше точка плавленія соединенія; кромѣ этого инте-

ресно отмѣтить, что одна температура кипѣнія перемѣнной составной части не опредѣляетъ еще температуры плавленія соединенія— здѣсь играетъ роль еще и химическій составъ, такъ: температуры плавленія соединеній $(CCl_3CO_2)_2HK$ съ пинаколиномъ и ацетилацетономъ находятся въ обратномъ отношеніи къ температурамъ кипѣнія послѣднихъ; такъ что высказанное выше правило справедливо для опредѣленнаго гомологическаго ряда.

Соединеній кислыхъ солей органическихъ кислотъ съ кетонами и алдегидами мнѣ не удалось найти въ литературѣ, хотя аналогичныя соединенія получены въ большомъ числѣ; изъ такихъ соединеній извѣстны слѣдующія:

Соединенія алдегидовъ и кетоновъ съ кислыми сѣрнистокислыми солями; соединенія съ алдегидами открыты Бертаньини [1]), который получилъ соединенія съ бензойнымъ, салициловымъ, нитробензойнымъ, анисовымъ, коричнымъ и друг. алдегидами; соединенія кислыхъ сѣрнистокислыхъ солей съ ацетономъ открыты Лимприхтомъ [2]); онъ же нашелъ, что изъ кетоновъ не способны давать соединеній миристонъ, пальмитонъ, стеаронъ, бензофенонъ, форонъ и, кромѣ того, пальмитиновый алдегидъ. Далѣе Гриммъ [3]) нашелъ, что способны давать соединенія тѣ кетоны, которые заключаютъ метильную группу, связанную съ карбониломъ; такъ даютъ соединенія: метилбутилкетонъ, метилкаприлкетонъ, метилнонилкетонъ, тогда какъ диэтилкетонъ, пропилэтилкетонъ и дибутилкетонъ соединеній не даютъ. Шраммъ [4]) показалъ, что диэтилкетонъ (пропіонъ) хотя съ трудомъ, но даетъ соединеніе съ $NaHSO_3$. К. Сперони [5]) получилъ кристаллическія соединенія энантола и алдегидовъ изовалеріановаго, бензойнаго и салициловаго съ сѣрнистокислыми солями анилина и соединеніемъ SO_2 съ $2C_6H_7N$.

Далѣе, извѣстны соединенія алдегидовъ и кетоновъ съ H_2SO_4, выдѣленныя и описанныя Гугеверфомъ и Фанъ-Дорпомъ [6]); ими же получены продукты присоединенія нѣкоторыхъ феноловъ и органическихъ кислотъ съ неорганическими кислотами и соединенія двухъ органическихъ кислотъ между собой; изъ такого рода соединеній ими получены, между прочимъ, $CCl_3CO_2H.2C_9H_8O_2$ (соед. трихлор-

---

[1]) Lieb. Ann. 85, 179.
[2]) Lieb. Ann. 93, 238.
[3]) Lieb. Ann. 157, 262.
[4]) Berl. Ber. 16, 1582.
[5]) Lieb. Ann. 325, Heft 3.
[6]) Recueil de travaux chimiques 21, 349.

уксусной и коричной кислотъ) и $CCl_3CO_2H.2C_{10}H_{16}O_4$ (соед. трихлоруксусной и камфорной кислотъ).

Пикте и Женеканъ (Genequand) [1]) получили соединеніе уксусной кислоты съ азотной—жидкость состава $2CH_3CO_2H.NO_3H$.

Затѣмъ Клагесъ и Аллендорфъ [2]) получили цѣлый рядъ соединеній жирноароматическихъ кетоновъ типа ацетофенона съ ортофосфорной кислотой; изъ такого рода кетоновъ неспособны давать соединеній замѣщенные кетоны типа (бензольное кольцо с группой $.CO.CH_3$ и двумя заместителями $R.$ и $.R$ в орто-положениях). Клагесъ и Рикротъ [3]) и Клагесъ [4]) показали, что не только жирноароматическіе кетоны, заключающіе ацетильную группу, способны давать соединенія съ ортофосфорной кислотой, но и присутствіе пропіонильной группы является для этого вполнѣ достаточнымъ условіемъ: они получили соединеніе пропіонилпсевдокумола съ ортофосфорной кислотой; такія соединенія способна давать и мышьяковая кислота. Авторы разсматриваютъ такія соединенія какъ эфиры фосфорной кислоты и нестойкаго ортокетона $\frac{R'}{R}>C<\frac{OH}{OH}$ и даютъ имъ такую формулу

$$\frac{R'}{R}>C<\frac{OH}{O-P(=O)(OH)_2}.$$

Колли и Тикле [5]) получили соединенія диметилпирона съ галоидоводородными кислотами, азотной, щавелевой, хлоруксусной, салициловой и друг. кислотами и на природу этихъ соединеній высказываютъ взглядъ, въ основѣ котораго лежитъ предположеніе четырехатомнаго кислорода [6]), подобно тому, какъ трехатомный азотъ амміака въ соляхъ является пятиатомнымъ; на соединенія эти они смотрятъ какъ на соли, въ которыхъ четырехатомнымъ является кислородъ диметилпирона.

Такой взглядъ на подобныя соединенія поддерживаютъ Байеръ

[1]) Berl. Ber. 35, 2526.
[2]) Berl. Ber. 31, 1298.
[3]) Berl. Ber. 32, 1549.
[4]) Berl. Ber. 35, 2313.
[5]) Chem. Soc. Tr. 75, 710 (*1899*).
[6]) Исторію возникновенія такого взгляда на нѣкоторыя кислородныя соединенія можно найти въ работѣ Вальдена «Ueber die basische Eigenschaften des Sauerstoffes». Berl. Ber. 34, 4185.

и Виллигеръ [1]), которые показали, что способность кислородныхъ органическихъ соединеній давать соединенія съ кислотами является довольно общей—они констатировали, такимъ образомъ, основныя свойства кислорода въ органическихъ соединеніяхъ; ими получены соединенія неорганическихъ комплексныхъ кислотъ (желѣзо-, желѣзисто- и кобальтосинеродистоводородныхъ кислотъ, фосфорновольфрамовой и платинохлористоводородной кислотъ) съ простыми и сложными эфирами, спиртами, кислотами, кетонами и алдегидами; соединенія эти непрочныя, легко разлагаемыя водою.

Въ этихъ немногихъ строкахъ перечислены далеко не всѣ соединенія, аналогичныя полученнымъ мною, такъ какъ имѣлось въ виду указать только на главныя работы въ этомъ направленіи и на взгляды химиковъ на подобныя соединенія.

Что соединенія солей трихлоруксусной и трибромуксусной кислотъ съ кетонами и алдегидами не молекулярныя, а структурныя, на это указываютъ продукты разложенія этихъ соединеній: соединеніе средней трихлоруксуснокаліевой соли съ 1 част. ацетона на (влажномъ) воздухѣ разлагается частью на ацетонъ и соль, а частью съ образованіемъ CO_3K_2 и ацетонхлороформа, который легко открыть по запаху (запахъ камфоры); соединеніе кислой трибромуксуснокаліевой соли съ ацетофенономъ на воздухѣ разлагается съ выдѣленіемъ бромоформа; свойства [2]) эти заставляютъ признать эти соединенія за структурныя. Въ такомъ случаѣ ихъ можно разсматривать или 1) какъ эфиры ортокетоновъ, и тогда соединенія, напр., съ кетонами, выразятся слѣдующими формулами: *A*) для $(CCl_3CO_2)_2HK.2(CH_3)_2CO$ и *B*) для $CCl_3CO_2K.CH_3COCH_3$,

$$A)\quad \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} OH & & CCl_3 & \\ & & | & \\ O & — & C & — O \\ | & & & | \\ O & — & C & — O \diagdown \\ & & | & \qquad >C<\!\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \\ & & CCl_3 & RO \diagup \end{matrix}$$

$$\text{и } B)\quad \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} OK \\ O.C—CCl_3 \\ \| \\ O \end{matrix} \quad \text{или}$$

2) какъ соли слабаго основанія — кетона или алдегида съ кислотой кислой соли; тогда тѣ же соединенія съ кетонами изобразятся слѣдующими формулами:

---

[1]) Berl. Ber. **34**. 2679 и **34**, 3612.

[2]) Нѣкоторыя соединенія, какъ напр., $(CCl_3CO_2)_2HK.2(CH_3)_2CO$ легко теряютъ ацетонъ, но при нагрѣваніи сплавленнаго соединенія происходитъ разложеніе съ выдѣленіемъ CO_2 и $CHCl_3$.

$$A')\ {R \atop R_1}>C=O<{H \atop O-\overset{\overset{CCl_3}{|}}{C}-O \quad OK} \qquad \text{и } B')\ {R \atop R'}>C=O<{K \atop O-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CCl_3}$$

$$\begin{array}{ccccc} | & & | & & | \\ O- & & \underset{\underset{CCl_3}{|}}{C} & -O= & C<{R \atop R_1} \end{array}$$

Формула для соединенія средней соли съ кетонами *B'* мало вѣроятна, такъ какъ она не выражаетъ характера этихъ соединеній, какъ солей; такъ что для соединеній средней соли съ кетонами остается формула *B*; по той же причинѣ исключается формула *A'* для соединеній кислой соли съ двумя частицами кетона.

Наконецъ, возможна для соединеній кислыхъ солей формула, которая совмѣщаетъ въ себѣ оба упомянутые взгляда на эти соединенія, а именно:

$$A'')\ {R \atop R'}>C=O<{H \atop O-\overset{\overset{CCl_3}{|}}{C}-O}$$

$$\begin{array}{ccc} | & & | \\ O- & \underset{\underset{CCl_3}{|}}{C} & -O \diagdown \\ & & \quad >C<{R \atop R_1} \\ & & KO \diagup \end{array}$$

Такимъ образомъ, наиболѣе вѣроятными являются слѣдующія формулы: *B*—для соединеній среднихъ солей съ кетонами, *A* или *A''*—для соединеній кислыхъ солей съ двумя частицами кетона или алдегида и *A* или *A'*—для соединеній кислыхъ солей съ одной частицей кетона или алдегида.

Рѣшить вопросъ относительно формулы строенія этихъ соединеній я предполагалъ, опираясь на аналогію этихъ соединеній съ соединеніями кетоновъ и алдегидовъ съ кислыми сѣрнистокислыми солями; но аналогіи въ смыслѣ способности кетоновъ и алдегидовъ давать соединенія съ $MeHSO_3$ и $(CCl_3CO_2)_2HK$ не оказалось, такъ: для алдегидовъ способность давать соединенія съ $MeHSO_3$ является общей, между тѣмъ какъ CH_3COH, C_4H_9COH и $C_6H_5CH:CH.COH$ соединеній съ $(CCl_3CO_2)_2HK$ не дали—изъ алдегидовъ дали соединенія бензойный и салициловый. Для кетоновъ способность соединяться съ $MeHSO_3$ является менѣе общей, тогда какъ съ $KH(CCl_3CO_2)_2$ кетоны легче даютъ соединенія, при чемъ не всѣ кетоны, дающіе соединенія съ $MeHSO_3$, даютъ соединенія съ $KH(CCl_3CO_2)_2$, такъ: для $(C_2H_5)_2CO$ соединеніе съ $HK(CCl_3CO_2)_2$ не получено, тогда какъ соединеніе съ $MeHSO_3$ извѣстно; то же

наблюдается для метилпропилкетона — получено соединеніе съ $MeHSO_3$, а для $(CCl_3CO_2)_2HK$ не выдѣлено; для пинаколина наоборотъ: не получено соединеніе съ $MeHSO_3$, а съ $(CCl_3CO_2)_2HK$— выдѣлено.

Итакъ, аналогіи здѣсь мы не находимъ; впрочемъ, если бы была и полная аналогія, то это, строго говоря, не рѣшило бы еще вопроса о строеніи разсматриваемыхъ соединеній, такъ какъ и соединенія съ кислыми сѣрнистокислыми солями тоже можно разсматривать какъ соли слабаго основанія — кетона или алдегида (съ четырехатомнымъ кислородомъ)—и кислоты кислой соли.

Изслѣдованіе этихъ соединеній съ физико-химической стороны могло бы пролить свѣтъ на этотъ вопросъ и, мнѣ кажется, что однимъ изъ свойствъ, которыя могутъ дать указанія относительно формулы строенія, является электропроводность: малая электропроводность $(CCl_3CO_2)_2HK$ въ кетонахъ и алдегидахъ, съ которыми она даетъ соединенія, указывала бы на эфирный характеръ этихъ соединеній и являлась бы доводомъ въ пользу формулы *A*, гдѣ H и K находятся въ спиртовыхъ водныхъ остаткахъ; большая же электропроводность могла бы служить доказательствомъ правильности формулы A'', такъ какъ мы имѣемъ основаніе ожидать здѣсь электролитической диссоціаціи на $\overset{+}{H}$ и комплексный аніонъ:

$$\begin{matrix} & & & \overline{} \\ & & & CCl_3 \\ & & & | \\ {}^{R}_{R_{,}}>C=O< & O & — & C & — & O \\ & | & & | \\ & O & — & C & — & O\diagdown \\ & & & | & & & >C<{}^{R}_{R_{,}} \\ & & & CCl_3 & & KO\diagup \end{matrix}$$

или на комплексные катіонъ

$$+$$

$${}^{R'}_{R}>C=O<^{H} \quad \text{и аніонъ} \quad \begin{matrix} & & \overline{} \\ \diagdown O & — & C<{}^{CCl_3}_{O} \\ | & & | \\ O & — & C & — & O\diagdown \\ & & | & & & >C<{}^{R}_{R_{,}} \\ & & CCl_3 & & KO\diagup \end{matrix}$$

Кромѣ этого рѣшающее значеніе въ вопросѣ о строеніи этихъ соединеній должна имѣть величина показателя преломленія этихъ соединеній и опредѣленіе изъ послѣдней величины атомнаго преломленія для O: гидроксильный, карбонильный или четырехатомный кислородъ должны дать разныя числа.

Изслѣдовать электропроводность и показатели преломленія растворовъ солей трихлоруксусной кислоты въ кетонахъ и алдегидахъ я предполагаю въ будущемъ, а пока не считаю возможнымъ высказаться въ пользу той или иной формулы для этихъ соединеній.

Кіевъ. 24-го апрѣля 1903 г.

Изъ технической лабораторіи Кіевскаго Политехническаго Института.

Бензидиновая перегруппировка.

(*Предварительное сообщеніе*).

М. М. Тихвинскаго.

Въ органической химіи извѣстно большое число превращеній, носящихъ названіе молекулярныхъ перегруппировокъ; ихъ особенность состоитъ въ томъ, что вещество переходитъ въ ему изомерное подъ вліяніемъ нѣкотораго агента, въ реакцію повидимому не входящаго. Объясненія, даваемыя этимъ превращеніямъ, сводятся обыкновенно къ ряду гипотетическихъ допущеній присоединеній посредствующаго агента съ послѣдующимъ его отщепленіемъ въ иномъ направленіи.

Среди этихъ перегруппировокъ важное мѣсто занимаетъ бензидиновая, состоящая, какъ извѣстно, въ томъ, что гидразосоединенія подъ вліяніемъ крѣпкихъ кислотъ превращаются въ дифенильныя основанія, при чемъ также, хотя и не всегда, образуются и основанія дифениламиновыя (семидиновая перегруппировка).

Несмотря на обширную литературу [1]) по гидразосоединеніямъ и продуктамъ ихъ перегруппировки, никакого объясненія этой реакціи не дано, такъ что механизмъ ея вовсе не выясненъ. Косвенное сближеніе однако текущая литература сдѣлать позволяетъ; состоитъ оно въ слѣдующемъ.

Чэттэвей указалъ [2]) на сходство бензидиновой перегруппировки съ превращеніемъ діазоамидосоединеній въ амидоазо:

---

[1]) См. въ особенности Jacobson, Lieb. Ann. 303, 290.

[2]) Proceedins Chem. Soc. 18, 175.

$N<^{NHC_6H_5}_{H}$ (ring) → $N<^{H}_{H}$ (ring) — NH — (ring) → NH_2 (ring) — (ring) NH_2

Гидразобензолъ. Семидинъ. Бензидинъ.

$N<^{N:NC_6H_5}_{H}$ (ring) → $N<^{H}_{H}$ (ring) $N:NC_6H_5$

Діазоамидобензолъ. Амидоазобензолъ.

Механизмъ же послѣдней перегруппировки состоитъ по Гольдшмидту и Бардаху [1]) въ рядѣ нижеизображенныхъ превращеній:

$$\begin{aligned} {C_6H_5NH \atop C_6H_5N}\!\!>\!N + C_6H_5NH_2HCl &= {C_6H_5NH \atop C_6H_5NH}\!\!>\!NCl + C_6H_5NH_2 \\ &= {C_6H_5NH \atop C_6H_5NH}\!\!>\!N - C_6H_4NH_2 + HCl \\ &= C_6H_5NH_2HCl + C_6H_5N:N-C_6H_4NH_2 \end{aligned}$$

Но такъ какъ эта схема даже для діазоамидосоединеній совершенно произвольна и не основана на какихъ либо опытныхъ данныхъ, то она съ еще меньшимъ основаніемъ можетъ быть предложена для истолкованія бензидиновой перегруппировки.

Къ представленію о механизмѣ бензидиновой перегруппировки я прихожу на основаніи слѣдующихъ соображеній:

Бензидиновая перегруппировка наступаетъ при дѣйствіи сильныхъ минеральныхъ кислотъ на гидразобензолъ; при этомъ одновременно съ бензидиномъ получается его изомеръ дифенилинъ:

---

[1]) Berl. Ber. 25, 1347.

$$C_6H_5NH.NHC_6H_5 \longrightarrow$$

Импульсъ къ превращенію даетъ несомнѣнно кислота, обыкновенно — хлороводородъ въ водномъ или спиртовомъ растворѣ, ибо гидразобензолъ—тѣло, лишенное основныхъ свойствъ — переходитъ въ смѣсь сильныхъ основаній. Съ этимъ вполнѣ согласно то наблюденіе [1]), что въ бензольномъ растворѣ хлористый водородъ даетъ ортосемидинъ:

NH

NH_2

Другими словами, болѣе слабое основаніе образуется тогда, когда кислыя свойства хлористаго водорода притуплены—съ точки зрѣнія гипотезы электролитической диссоціаціи хлороводородъ въ бензольномъ растворѣ даже не кислота.

Поэтому причиною перегруппировки надо считать переходъ

$$\overset{\text{III}}{N} \longrightarrow \overset{\text{V}}{N}.$$

Если это превращеніе пытаться выразить формулами, то необходимо допустить образованіе амидной группы:

$$\begin{matrix} NH.C_6H_5 \\ | \\ NH.C_6H_5 \end{matrix} + 2HCl = \begin{matrix} HCl.NH_2.C_6H_4- \\ \\ HCl.NH_2.C_6H_4- \end{matrix}$$

Необходимый для сего водородъ заимствуется изъ ядра, а слѣдствіемъ будетъ разрывъ связи между азотами. Фениламидные же

[1]) Chem. Ztg. 18, 1095.

радикалы, имѣя по одному свободному сродству, взаимно соединяются, образуя ядро дифенила:

$$\left.\begin{array}{l} HCl.NH_2.C_6H_4 - \\ HCl.NH_2.C_6H_4 - \end{array}\right\} = HCl.NH_2(C_6H_4.C_6H_4)NH_2.HCl$$

Такъ какъ измѣненіе какого либо мѣста въ бензольномъ ядрѣ (здѣсь переходъ NH въ NH_2) тотчасъ расшатываетъ ядро въ мѣстахъ орто и пара

NH_2

то изъ этихъ положеній и берется водородъ на образованіе амидной группы, а свободные радикалы — $C_6H_4NH_2$ сочетаются по два въ мѣстахъ: 4 и 4′ для бензидина, 4 и 2′ для дифенилина. Конечно допустимо также образованіе и 2—2′ диаминодифенила, но въ данныхъ случаяхъ появленіе его никѣмъ не наблюдалось.

Чтобы доказать справедливость предположенія, что радикалъ дѣйствительно бываетъ нѣкоторое время свободнымъ и что водородъ ушелъ именно изъ указанныхъ мѣстъ, я старался помѣшать образованію дифенильнаго скелета, подставивъ радикалу для насыщенія въ моментъ его освобожденія свободный атомъ элемента. Для этой цѣли я воспользовался дѣйствіемъ галоидоводородныхъ кислотъ на азобензолъ.

Если моя схема вѣрна, то процессъ долженъ былъ происходить слѣдующимъ образомъ:

$$C_6H_5N=NC_6H_5 + 4HX = C_6H_5NH-NHC_6H_5 + 2X + 2HX = X\cdot C_6H_4NH_3X \;\; NH_3X\cdot C_6H_4X$$

т. е. первыя двѣ частицы галоидоводорода HX шли на возстановленіе азо въ гидразо, двѣ слѣдующихъ на перегруппировку, а два освобождающихся атома галоида должны были насытить свободныя сродства освободившихся радикаловъ. Итакъ, для подтвержденія моей схемы я долженъ былъ искать въ продуктахъ реакціи замѣщенныхъ анилиновъ.

Еще Зининъ замѣтилъ [1]), что въ запаянной трубкѣ хлористый водородъ превращаетъ азобензолъ въ бензидинъ, а Вериго [2]) тоже самое наблюдалъ при кипяченіи азобензола съ крѣпкой 40°/₀ водной бромистоводородной, также іодистоводородной кислотой. Вериго обратилъ вниманіе на то обстоятельство, что при этомъ образуется кромѣ бензидина небольшое количество масла, значеніе котораго онъ для реакціи однако призналъ несущественнымъ. Контрольный опытъ убѣдилъ его въ томъ, что въ условіяхъ реакціи галоидоводородныя соли бензидина не измѣняются соотвѣтственными галоидоводородными кислотами.

Затѣмъ въ работѣ Шмидта надъ дихлоразофеноломъ [3]) имѣется попутное указаніе на то, что при нагрѣваніи азобензола съ соляной кислотой до 130° образуются бензидинъ, парахлоранилинъ, анилинъ и другія, точно не опредѣленныя основанія. Но опыты не описаны, тѣла лишь названы.

Я началъ съ изученія дѣйствія бромистаго водорода.

Обыкновенная продажная бромистоводородная кислота (40°/₀) дѣйствуетъ на азобензолъ въ запаянной трубкѣ при 120° лишь весьма медленно: 5 гр. азобензола вполнѣ превратились лишь послѣ трехдневнаго нагрѣванія. Поэтому слѣдующій опытъ былъ предпринятъ въ уксуснокисломъ растворѣ: 5 гр. азобензола были запаяны въ трубку съ 40 куб. с. безводной уксусной кислоты, насыщенной бромистымъ водородомъ (36 гр. этого раствора занимаютъ объемъ 26,5 куб. с. и содержатъ 11 гр. бромоводорода) и нагрѣты въ теченіе одного часа въ водяной банѣ. По охлажденіи трубка оказалась наполненной бѣлымъ кристаллическимъ порошкомъ, поверхъ котораго стояла слоемъ буроватая жидкость. Одна изъ такъ приготовленныхъ трубокъ не была подвергнута нагрѣванію вовсе, но оставлена на холоду на ночь и тѣмъ не менѣе результатъ былъ тотъ же—азобензолъ совершенно исчезъ. Поэтому я дальше остановился на слѣдующемъ способѣ работы. 10 гр. азобензола растворялись въ 50 куб. с. крѣпкой уксусной кислоты и этотъ растворъ на-

---

[1]) Lieb. Ann. 137, 376.
[2]) Lieb. Ann. 165, 202.
[3]) J. f. prakt. Ch. [2], 19, 314.

сыщался сухимъ бромистымъ водородомъ до обезцвѣчиванія. Бѣлый осадокъ отфильтровывается и промывается крѣпкой уксусной кислотой—въ немъ весь бензидинъ въ видѣ бромистоводородной соли. Для очистки онъ былъ растворенъ въ кипящей водѣ, отфильтрованъ и осажденъ въ видѣ сульфата, который далѣе былъ разложенъ содой и основаніе перекристаллизовано изъ воды. Оно выкристаллизовывается изъ горячаго раствора въ характерныхъ для бензидина пластинкахъ, плавящихся при 122°. Получается бензидина около одной трети, считая отъ количества азобензола.

Для отдѣленія производныхъ анилина уксуснокислый растворъ былъ разбавленъ водой, усредненъ и отогнанъ струей пара, отгонъ собранъ эфиромъ — его количество немного болѣе трети вѣса азобензола. Раздѣленіе основаній было произведено по А. А. Курбатову. Для этого масло было помѣщено въ литровую колбу, облито разведенной сѣрной кислотой и отогнано паромъ, отгонъ собранъ эфиромъ. Послѣ сушки и удаленія эфира остается желтое масло, которое черезъ нѣкоторое время кристаллизуется сполна въ видѣ лучистыхъ кристалловъ. Они были растворены въ $40^0/_0$-ной бромистоводородной кислотѣ и разбавлены равнымъ объемомъ воды — отсутствіе осадка указало на отсутствіе триброманилина. Изъ петролейнаго эфира вещество кристаллизуется въ длинныхъ иглахъ со стеклянным блескомъ, плавящихся при 79°. Ацетильное производное изъ разведенной уксусной кислоты выдѣляется въ видѣ шелковистыхъ иголъ, съ точкой плавленія 146°. Все это характерно для 2-4-диброманилина, что подтверждается опредѣленіемъ брома:

	Получено.	Вычислено для $C_6H_5NBr_2$.
Br	63,63	63,78

Послѣ того, какъ изъ сѣрнокислой жидкости перестало при гонкѣ паромъ выдѣляться масло, въ колбу былъ добавленъ избытокъ щелочи и перегонка продолжена дальше до конца. Первыя капли отгона собраны отдѣльно, все остальное вмѣстѣ. Главная фракція послѣ отгонки эфира представляетъ собою буроватое масло съ цвѣточнымъ запахомъ, которое вскорѣ застываетъ въ сплошную корку кристалловъ. Изъ петролейнаго эфира оно выдѣляется въ видѣ безцвѣтныхъ ромбоэдровъ, плавящихся при 63°. Ацетильный дериватъ изъ разведенной уксусной кислоты кристаллизуется въ тонкихъ иглахъ, плавящихся при 168°. Эти константы указываютъ на параброманилинъ, что подтверждаетъ и анализъ:

	Получено.	Вычислено для C_6H_6NBr.
Br	46,30	46,51

Что касается первыхъ капель маслянистаго отгона, собранныхъ въ началѣ гонки изъ щелочной уже жидкости, то онѣ были прямо попробованы бѣлильной известью, которая не указала присутствія анилина. Эта маленькая фракція была затѣмъ прямо ацетилирована и ацетильное производное дробно раскристаллизовано изъ бензола. При этомъ кромѣ парабромацетанилида получилось небольшое количество вещества съ точкой плавленія 99°, каковое я и считаю за ортобромацетанилидъ.

Такимъ образомъ при дѣйствіи бромистаго водорода на азобензолъ получились:

Ортоброманилинъ, параброманилинъ и 2-4-диброманилинъ, а кромѣ нихъ нѣкоторыя другія вещества, которыя къ темѣ этой статьи прямого отношенія не имѣютъ.

Хлористый водородъ реагируетъ на азобензолъ въ абсолютномъ уксуснокисломъ растворѣ такъ же, какъ бромистый, но только несравненно медленнѣе. Поэтому удобнѣе вести реакцію при 100°.

5 гр. азобензола были запаяны въ трубку съ 100 куб. с. безводной уксусной кислоты, насыщенной хлористымъ водородомъ (26 куб. с. этого раствора вѣсятъ 27 гр. и содержатъ 4 гр. хлористаго водорода) и нагрѣты въ водяной банѣ 2 часа при 100°. По охлажденіи трубка оказалась наполненной бѣлымъ кристаллическимъ осадкомъ, поверхъ котораго стояла синяя жидкость — въ растворѣ находится простѣйшій индулинъ. Дальнѣйшая обработка такова же, какъ и при бромистомъ водородѣ.

Осадокъ отсасывается, промывается крѣпкой уксусной кислотой, растворяется въ водѣ, фильтруется и осаждается сѣрной кислотой; сульфатъ бензидина разлагается содой—бензидина здѣсь получается лишь около одной седьмой отъ вѣса азобензола.

Уксуснокислый растворъ послѣ усредненія освобождается отъ всѣхъ анилиновъ струею пара. Анилиновый отгонъ, въ количествѣ четверти вѣса азобензола, былъ облитъ разведенной сѣрной кислотой и подвергнутъ гонкѣ паромъ. При этомъ переходитъ небольшое количество основанія, которое вскорѣ кристаллизуется. Оно было растворено въ крѣпкой соляной кислотѣ и разбавлено равнымъ объемомъ воды—отсутствіе осадка указало на отсутствіе трихлоранилина. Изъ петролейнаго эфира вещество выкристаллизовалось съ точкой плавленія 63° и дало ацетильное производное, плавящееся при 143°, что указываетъ на 2-4-дихлоранилинъ. Анализъ подтверждаетъ это предположеніе:

	Получено.	Вычислено для $C_6H_5NCl_2$.
Cl	43,73	43,82

Послѣ того, какъ при гонкѣ паромъ дихлоранилинъ пересталъ переходить, перегонка была прервана и содержимое колбы сдѣлано щелочнымъ. При новой отгонкѣ первыя капли были собраны отдѣльно, остальная часть погона въ одну общую фракцію. Эта послѣдняя представляетъ собою свѣтложелтое масло съ цвѣточнымъ запахомъ, которое вскорѣ застываетъ въ массу кристалловъ. Изъ петролейнаго эфира они кристаллизуются съ точкой плавленія 70° и даютъ съ уксуснымъ ангидридомъ ацетильное производное, плавящееся при 172°. Все это характерно для парахлоранилина. Опредѣленіе хлора:

	Получено.	Вычислено для C_6H_6NCl.
Cl	27,71	27,84

Первая фракція, состоящая всего изъ нѣсколькихъ капель масла, съ бѣлильною известью не показала присутствія анилина и, несмотря на долгое стояніе на холоду, не застывала. Поэтому она была прямо ацетилирована и раскристаллизована дробно изъ бензола. При этомъ кромѣ парахлорацетанилида получилось немного вещества, плавящагося при 88°, которое я и считаю за ортохлорацетанилидъ.

Такимъ образомъ при дѣйствіи хлористаго водорода на азобензолъ получились:

Ортохлоранилинъ; парахлоранилинъ; 2-4-дихлоранилинъ и другія вещества, которыя будутъ описаны отдѣльно, какъ не имѣющія сюда прямого отношенія.

Изъ вышеизложеннаго слѣдуетъ, что расщепленіе и перегруппировка гидразосоединеній не суть два различныхъ процесса, какъ это думаетъ Якобсонъ, но первое необходимо предшествуетъ второму; образовавшіеся анилиновые остатки—$C_6H_4NH_2$ нѣкоторое конечное время остаются свободными (какъ это мы наблюдаемъ въ синтезѣ Фиттига, пирогенетическихъ реакціяхъ и проч.) и даютъ, либо сочетаясь другъ съ другомъ на подобіе ціановой молекулы $(CN)_2$, бензидинъ и дифенилинъ $(C_6H_4NH_2)_2$, либо насыщаютъ свободное сродство галоидомъ, образуя галоидоанилины.

Отношеніе двухъ галоидоводородовъ къ азобензолу совершенно такимъ образомъ одинаково съ отношеніемъ ихъ къ хинону. Дѣйствительно, для послѣдняго случая мы имѣемъ:

$$C_6H_4O_2 \text{ (O=C}_6\text{H}_4\text{=O)} + HCl = C_6H_3Cl(OH)_2$$

Точно также, употребляя, для ясности, половинную хинонную формулу азобензола, мы можемъ написать:

CH

C=N + HCl = H

Cl

NH_2

Ничего удивительнаго поэтому мы не увидимъ и въ отношеніи третьяго галоидоводорода, рѣзкаго возстановителя, іодистаго водорода: какъ хинонъ, такъ и азобензолъ окисляютъ его съ выдѣленіемъ свободнаго іода.

Признаніе хинонпаго характера въ азобензолѣ особенно интересно потому, что оно приводитъ весь обширный классъ азосоединеній къ производнымъ хинона. А такъ какъ почти всѣ остальные виды пигментовъ уже сведены къ хинонному типу, то этотъ послѣдній для химіи пигментовъ становится рѣшительно доминирующимъ.

Кіевъ, май 1903.

Изъ технической лабораторіи Кіевскаго Политехническаго Института.

О взаимодѣйствіи между цинкэтиломъ и хлористымъ фенилдіазоніемъ.

II.

Этилированіе бензидина.

М. Тихвинскаго.

Въ предыдущей работѣ [1]) мною описанъ симметричный диэтилбензидинъ съ точкой плавленія 116° и тамъ же указано, что въ литературѣ имѣются свѣдѣнія о другомъ диэтилбензидинѣ, плавящемся при 65°, [2]) которому Ф. Ф. Бейльштейнъ въ своемъ руководствѣ приписалъ также симметричное строеніе.

Чтобы выяснить причину столь неожиданной изомеріи, мы совмѣстно со студ. Г. Башкировымъ провѣрили работу Гофмана.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. *1903*, 155.

[2]) Lieb. Ann. **115**, 365.

*

Гофманъ описываетъ диэтилбензидинъ чрезвычайно необстоятельно. Относительно приготовленія тѣла сказано лишь, что вещество это образуется при дѣйствіи іодистаго этила на бензидинъ въ алкогольномъ растворѣ въ запаянной трубкѣ при нагрѣваніи до 100° въ теченіе 2 часовъ. Количество реактивовъ и дальнѣйшая обработка продуктовъ реакціи не даны. Изъ свойствъ указана лишь температура плавленія 65°, не описано отношеніе къ растворителямъ, не указаны цвѣтныя реакціи да и вообще никакія, такъ что на основаніи работы Гофмана нельзя заключить, имѣемъ ли мы дѣло съ первичнымъ или со вторичнымъ основаніемъ. Ф. Ф. Бейльштейнъ сообщилъ мнѣ, что онъ принялъ формулу вторичнаго основанія, руководствуясь тѣмъ соображеніемъ, что въ бензидинѣ обѣ амидогруппы совершенно одинаковы и потому должны одновременно измѣняться реагентами.

Для приготовленія диэтилбензидина по Гофману вначалѣ были употреблены теоретическія количества бензидина и іодистаго этила; но такъ какъ бо̀льшая часть бензидина не измѣнялась, то количество іодюра мы постепенно увеличивали и дошли до тройного.

5 гр. бензидина въ 25 куб. с. алкоголя (95°) нагрѣвались съ 15 гр. іодистаго этила 2 часа на водяной банѣ. Затѣмъ содержимое трубки перемѣщалось въ колбу и спиртъ отгонялся до суха. Остатокъ растворялся въ водѣ съ примѣсью иногда нѣсколькихъ капель соляной кислоты и осаждался крѣпкимъ ѣдкимъ натромъ въ видѣ зеленовато-коричневой массы. Она была растворена въ эфирѣ, эфирный растворъ тщательно высушенъ ѣдкимъ кали и отогнанъ. Сухой остатокъ экстрагировался нѣсколько разъ недостаточнымъ количествомъ петролейнаго эфира съ обратнымъ холодильникомъ— по охлажденіи перваго раствора выдѣляются оранжево-бѣлые листочки вещества, плавящагося при 65°; слѣдующія порціи плавятся выше. Въ остаткѣ, какъ нерастворимый въ петролейномъ эфирѣ, остается неизмѣненный бензидинъ (около 1 гр.).

Гофманскій диэтилбензидинъ легче растворимъ въ органическихъ растворителяхъ, чѣмъ диэтилбензидинъ, описанный мною выше (116°). Въ кисломъ растворѣ даетъ отъ капли нитрита осадокъ нитрозамина, т. е. обладаетъ характеромъ вторичнаго основанія. Даетъ, въ общемъ, цвѣтныя реакціи бензидина.

Перекристаллизація изъ метильнаго алкоголя непрерывно повышала точку плавленія вещества, термометръ остановился лишь при 90°—91°. Это вещество кристаллизуется въ косыхъ, вытянутыхъ, крупныхъ двойныхъ пирамидахъ и имѣетъ характеръ третичнаго

основанія. Опредѣленіе азота даетъ право признать его за тетраэтилбензидинъ:

Вещества взято 0, 1380 гр.; получено N 11,6 куб. с. при 18° и 748 мм. давленія.

	Получено	Вычислено для $C_{20}H_{28}N_2$
N	9,5	9,4

Гофманъ для тетраэтилбензидина даетъ точку плавленія 85°.

Отсюда слѣдовало, что гофманское вещество не индивидуально. Для опредѣленія количества тетраэтилбензидина въ немъ было поступлено слѣдующимъ образомъ.

0,6401 гр. гофманскаго основанія (65°) были растворены въ разведенной соляной кислотѣ и къ нимъ прибавлено въ водномъ растворѣ 0,38 гр. азотистонатріевой соли. Нитрозаминъ былъ извлеченъ эфиромъ, эфиръ высушенъ хлористымъ кальціемъ и отогнанъ. Получилось 0,675 гр. нитрозамина, плавящагося при 162°. Послѣ перекристаллизаціи изъ спирта точка плавленія поднялась до 163°; примѣсь моего диэтилбензидиндинитрозамина ея не измѣняла. Пересчитывая на этомъ основаніи на диэтилбензидинъ, мы его получили 0,540 гр., а для тетраэтилбензидина остается 0,1 гр.

Каждый водный растворъ послѣ обработки эфиромъ былъ подщелоченъ и снова экстрагированъ, эфиръ высушенъ ѣдкимъ кали и отогнанъ — получилось 0,1 гр. третичнаго основанія съ точкой плавленія 85°. Слѣдовательно содержаніе тетраэтилбензидина въ гофманскомъ основаніи равно 15,4%.

Для опредѣленія второй составной части его было мало тождества нитрозаминовъ, только что указанаго. Потому мы превратили нѣсколько граммовъ гофманскаго основанія въ нитрозаминъ, перекристаллизовали его и 2,0745 гр. этого нитрозамина кипятили съ соляной кислотой ул. в. 1,19 и кусочкомъ олова до полнаго растворенія и обезцвѣчиванія. Кислый растворъ былъ затѣмъ разведенъ водой, пересыщенъ ѣдкимъ натромъ и извлеченъ эфиромъ. Послѣ сушки и отгонки эфира получилось 1,65 гр. основанія (теорія, считая на диэтилбензидинъ, даетъ 1,67), плавившагося при 112,5° въ мутную жидкость, просвѣтлявшуюся при 114°; послѣ перекристаллизаціи обѣ эти точки поднялись соотвѣтственно до 115,°5 и 120,°5. Такъ какъ примѣсь моего диэтилбензидина не измѣняла точекъ плавленія и просвѣтленія, то мы и признали это основаніе за симметричный диэтилбензидинъ. Для полнаго же въ этомъ убѣжденія часть основанія, регенерированнаго изъ нитрозамина, приготовленнаго изъ гофманскаго вещества (65°), была ацетилирована: 0,4546 гр. основанія дали 0,5932 гр. ацетильнаго производнаго

(теорія 0,6137 гр.), плавившагося при 162,5°, послѣ перекристаллизаціи при 167°; примѣсь моего диацетилдиэтилбензидина точки плавленія не мѣняла, откуда мы заключили объ идентичности двухъ сравниваемыхъ точкою плавленія веществъ.

Отсюда слѣдуетъ, что гофманскій «диэтилбензидинъ» (65°) представляетъ собою смѣсь симметричнаго диэтилбензидина (116°) и съ 15% тетраэтилбензидина (90°).

Кіевъ, январь 1903.

Изъ лабораторіи физіологической химіи Казанскаго Университета.

Объ опредѣленіи удѣльнаго вращенія по способу Канонникова.

А. Панормова.

Въ 1888 году Канонниковъ [1]), изслѣдуя водные растворы нѣкоторыхъ сахаровъ, нашелъ, что если въ двухъ растворахъ различной концентраціи опредѣлить углы вращенія плоскости поляризованнаго луча (α° и α_1°) и углы минимума отклоненія преломленнаго луча (φ и φ_1) и если вычислить отношеніе разности угловъ отклоненія плоскости поляризаціи къ разности угловъ отклоненія преломленнаго луча, то это отношеніе является величиной, не зависящей отъ концентраціи раствора, т. е.

$$\frac{\alpha^\circ - \alpha_1^\circ}{\varphi - \varphi_1} = A = \text{const}.$$

Выводъ этотъ авторъ сдѣлалъ на основаніи изслѣдованія 10 растворовъ тростниковаго сахара, содержавшихъ 10,01% до 50,51% послѣдняго; 4-хъ растворовъ 2,52%—21,97% молочнаго сахара; 3-хъ растворовъ 8,11%—28,25% мальтозы; 4 растворовъ 5,14%—29,31% галактозы и 4-хъ растворовъ 5,19%—32,35% декстрозы; причемъ значеніе для A тростниковаго сахара колебалось отъ 10,56 до 12,23, молочнаго отъ 8,89 до 9,92, мальтозы отъ 24,26—24,36; галактозы отъ 14,44 до 14,80 и декстрозы отъ 9,68 до 9,98.

Канонниковъ далѣе нашелъ, что A стоитъ въ опредѣленномъ отношеніи къ удѣльному вращенію, потому что если раздѣлить

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 20, 571, 686 и Journal für practische Chemie N. F. 49.

удѣльное вращенiе, опредѣленное обычнымъ способомъ, на A, то частное (x) является величиной постоянной для опредѣленнаго растворителя; такъ, при опредѣленiи угловъ отклоненiя поляризованнаго луча въ трубкѣ въ 200 мм., въ среднемъ

$x = 5{,}60$, если растворителемъ взята вода
$x = 5{,}16$ » » взятъ этильный спиртъ
$x = 1{,}78$ » » » хлороформъ.

Вообще же $(\alpha)_D = A.x$.

Такимъ образомъ, зная этотъ коэффицiентъ и опредѣливъ изъ двухъ растворовъ константу A для какого-нибудь оптически дѣятельнаго вещества, мы получаемъ возможность, по мнѣнiю Канонникова, знать его удѣльное вращенiе, не опредѣляя концентрацiи многочисленныхъ растворовъ, плотности и исключая влiянiе растворителя.

Въ заключенiе Канонниковъ задается вопросомъ: имѣетъ ли общiй характеръ вышеприведенная возможность опредѣлять удѣльное вращенiе съ помощью константы A и коэффицiента x, характеризующаго растворитель, или это только частный случай, простое эмпирическое обобщенiе для данной группы веществъ?

Съ указанной цѣлью авторъ изслѣдовалъ по два раствора камфоры, скипидара, конiина, никотина, бруцина, ментола, рвотнаго камня и хинной кислоты въ растворителяхъ: водѣ, спиртѣ и хлороформѣ; въ большинствѣ случаевъ удѣльное вращенiе, опредѣленное по новому способу, рѣзко отличалось отъ опредѣленнаго старымъ способомъ.

Для примѣра я укажу на никотинъ и скипидаръ.

1. Изъ водныхъ растворовъ по своему способу Канонниковъ нашелъ для никотина $(\alpha)_D = -54{,}15°$, а изъ спиртныхъ—$107{,}34°$.

Дѣйствительное же удѣльное вращенiе никотина по опредѣленiямъ Ландольдта $(\alpha)_D = -161{,}53°$.

2. Для фракцiи русскаго скипидара, кипѣвшей при 152°—154°, съ $(\alpha)_D = +27{,}89°$ изъ спиртныхъ растворовъ по новому способу найдено $= +27{,}63°$; изъ хлороформныхъ 54,86°, т. е. получилась величина вдвое бóльшая той, которая получается для однороднаго вещества и вычисляется изъ спиртового раствора. Послѣднее обстоятельство Канонниковъ считаетъ весьма замѣчательнымъ, но для выясненiя его причинъ находитъ имѣющiйся у него матерiалъ недостаточнымъ; теперь же считаетъ возможнымъ «оставить его въ сторонѣ, такъ какъ оно нисколько не влiяетъ на результатъ» (691 стр.). И въ качествѣ общаго вывода, стало быть и отвѣта на вышепоставленный вопросъ, вновь настаиваетъ на томъ, что будто бы

приведенныхъ примѣровъ совершенно достаточно, чтобы установить слѣдующее положеніе: удѣльное вращеніе находится въ опредѣленномъ отношеніи къ константѣ A, именно, $(\alpha)_D = A.x$, гдѣ x—коэффиціентъ, зависящій отъ растворителя.

Сказаннымъ исчерпываются наблюденія Канонникова, касающіяся новаго способа опредѣленія удѣльнаго вращенія; другихъ онъ не производилъ и несмотря на значительный промежутокъ, прошедшій съ времени опубликованія работы и до смерти автора, такъ и не объяснилъ, почему при опредѣленіи по его способу находятъ у нѣкоторыхъ веществъ удѣльное вращеніе рѣзко отличающимся отъ дѣйствительнаго.

По поводу способа Канонникова въ 1894 году [1]) я сдѣлалъ нѣсколько замѣчаній, но чисто формальнаго характера, именно, я указалъ, что для опредѣленія константы A достаточно знать углы вращенія плоскости поляризованнаго и минимумъ отклоненія преломленнаго луча для одного раствора оптически дѣятельнаго вещества; потому что изъ условій опыта слѣдуетъ, что второй растворъ можетъ содержать разное количество растворителя, если же онъ содержитъ безконечно большое количество растворителя и безконечно малое оптически дѣятельнаго вещества, то и

$$\frac{\alpha^\circ}{\varphi - \varphi_1} = A$$

гдѣ α° = уголъ вращенія плоскости поляризованнаго луча, φ = уголъ отклоненія преломленнаго луча раствора, φ_1 = тотъ же уголъ растворителя. Такъ какъ φ_1 обыкновенно употребляемыхъ растворителей для данной призмы и темп. можетъ быть опредѣлено разъ навсегда, то для опредѣленія константы A достаточно опредѣлить α° и φ; благодаря этому упрощенію, время, нужное для опредѣленія удѣльнаго вращенія по способу Канонникова, сокращается почти вдвое.

Теперь же въ предлагаемой работѣ я сдѣлалъ попытку найти объясненіе, почему удѣльное вращеніе нѣкоторыхъ веществъ не можетъ быть опредѣлено правильно по способу Канонникова. Съ этой цѣлью я рѣшилъ изслѣдованія Канонникова продолжить по тому же плану, какой имѣлъ Канонниковъ, изслѣдуя сахары, но надъ тѣлами другой и по возможности разнообразной химической функціи.

Намѣренно, въ качествѣ растворителя для нѣкоторыхъ веществъ, я взялъ хлороформъ, потому что изъ растворовъ въ послѣднемъ Канонниковъ по своему способу особенно часто не находилъ дѣйствительнаго удѣльнаго вращенія.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. **26**, 193.

Мною были изслѣдованы слѣдующія тѣла: французскій скипидаръ, пиненъ изъ него, холестеринъ, выдѣленный изъ телячьяго мозга, хлористоводородный хининъ, нѣкоторые альбумины и ихъ производныя; но опредѣленія, касающіяся альбуминовъ, выдѣлены въ особую группу и описаны въ слѣдующемъ сообщеніи въ виду спеціальнаго интереса, какой имѣетъ знаніе удѣльнаго вращенія этихъ тѣлъ.

Что касается способовъ изслѣдованія и обозначенія результатовъ изслѣдованія, то они были тѣ же, что и у Канонникова, исключая только опредѣленія константы A, которое я производилъ по предлагаемому мной способу. Полученныя опытныя данныя приведены въ таблицѣ, помѣщенной въ концѣ работы [1]).

Но прежде чѣмъ обсуждать результатъ изслѣдованія, я считаю необходимымъ обратить вниманіе на пригодность для данной цѣли изслѣдованнаго матеріала. Послѣдній въ этомъ отношеніи не оставляетъ желать ничего лучшаго, потому что дѣйствительное удѣльное вращеніе всѣхъ тѣлъ, взятыхъ для изслѣдованія, рѣзко отличается отъ опредѣленнаго по способу Канонникова, что, какъ увидимъ сейчасъ, даетъ возможность найти причину явленія.

При опредѣленіи удѣльнаго вращенія какого-нибудь вещества изъ хлороформныхъ растворовъ, по Канонникову, достаточно опредѣлить изъ двухъ растворовъ константу A и множить A на $x = 1{,}78$. Но пріемъ, предлагаемый Канонниковымъ, въ изслѣдованныхъ мной случаяхъ приводитъ ясно къ неправильному результату, потому что 1) изъ крѣпкихъ растворовъ опредѣляется удѣльное вращеніе почти въ два раза меньшее, чѣмъ изъ слабыхъ, и 2) при всѣхъ концентраціяхъ найденное по способу Канонникова удѣльное вращеніе рѣзко отличается отъ дѣйствительнаго. Въ изслѣдованныхъ мной случаяхъ это зависѣло отъ слѣдующихъ причинъ:

1. A измѣнялось правильно и значительно съ концентраціей, именно, увеличивалось съ уменьшеніемъ концентраціи, т. е. не было величиной постоянной.

Для	83,64%	французскаго скипидара найдено	$A = 31{,}0$
»	3,49 »	» » »	$= 65{,}6$
»	85,34 »	*l*-пинена	$A = 46{,}2$
»	5,43 »	»	$= 98{,}4$
»	23,21 »	холестерина	$A = 11{,}7$
»	2,69 »	»	$= 15{,}12$

Но разъ A у нѣкоторыхъ веществъ измѣняется съ концентра-

---

[1]) Я очень благодаренъ за помощь д-ру Вормсу, совмѣстно съ которымъ была произведена большая часть оптическихъ опредѣленій.

ціей, то понятно, что на основаніи опредѣленія A изъ одной концентраціи нельзя найти удѣльнаго вращенія чистаго вещества.

2. Другая причина, почему въ моихъ случаяхъ нельзя было опредѣлить по способу Канонникова удѣльнаго вращенія, заключается въ свойствахъ x — коэффиціента удѣльнаго вращенія, которыя ускользнули отъ вниманія Канонникова благодаря пріему, при помощи котораго находился x, и свойствамъ изслѣдованнаго матеріала.

Для нахожденія x Канонниковъ дѣлитъ удѣльное вращеніе, найденное обыкновеннымъ способомъ, на A, такъ какъ несомнѣнно у веществъ, у которыхъ A съ концентраціей не измѣняется

$$(\alpha)_D = A.x \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

Этотъ эмпирическій пріемъ нахожденія x можно замѣнить слѣдующимъ раціональнымъ.

Выше я доказалъ, что $A = \frac{\alpha^\circ}{\varphi - \varphi_1}$; подставляя послѣднюю величину въ уравненіе (1), мы будемъ имѣть

$$(\alpha)_D = \frac{\alpha^\circ . x}{\varphi - \varphi_1} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

При опредѣленіи же удѣльнаго вращенія по обыкновенному способу съ трубкой въ 200 мм.

$$(\alpha)_D = \frac{\alpha^\circ . 100}{2.p.d} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

Опредѣляя x изъ 2 и 3 уравненій, найдемъ

$$x = \frac{(\varphi - \varphi_1) . 100}{p.d.2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

Для доказательства того, что при помощи уравненія (4) можно найти точно значеніе x, приводится таблица (стр. 687), составленная изъ опредѣленій Канонникова, относящихся къ воднымъ растворамъ декстрозы, галактозы и мальтозы. Опредѣленія концентраціи ($p.d$), угловъ вращенія плоскости поляризованнаго луча (α°_D), минимума отклоненія преломленнаго луча (φ), среднее значеніе A и x взяты у Канонникова [1]) и параллельно подъ A_{II} и x_{II} приведены значенія для A и x, вычисленныя по предлагаемому мной способу, предполагая, что въ призмѣ съ преломляющимъ угломъ въ 60° и при темп. изслѣдованія 20° φ' воды равняется 23,60°.

Разсматривая таблицу, мы видимъ, что въ большинствѣ случаевъ значенія для A и x, найденныя по обоимъ способамъ, точно совпадаютъ, въ небольшомъ числѣ случаевъ отличаются, но такъ мало, что найденное отличіе нужно считать лежащимъ въ предѣлахъ

---

[1]) loc. cit.

ошибокъ наблюденія какого-нибудь изъ опредѣляемыхъ свойствъ. Слѣдовательно, въ случаяхъ, подобныхъ разсматриваемому, т. е. когда удѣльное вращеніе растворенныхъ тѣлъ извѣстно, при опредѣленіи значенія x по обоимъ способамъ получается одинаково точный результатъ; но въ способѣ, который я предлагаю, значеніе x можно найти, не зная совсѣмъ удѣльнаго вращенія растворенаго тѣла, и въ этомъ я вижу одно изъ преимуществъ предлагаемаго способа.

Самое же главное преимущество предлагаемаго мной способа нахожденія x состоитъ даже не въ этомъ, а въ томъ, что, пользуясь уравненіемъ, на которомъ основывается способъ, мы можемъ открыть нѣкоторыя совершенно новыя свойства x.

1. Анализъ уравненія $x = \frac{(\varphi - \varphi_1) \cdot 100}{p.d.2}$ (4) прежде всего показываетъ, что x есть функція и растворенаго вещества и растворителя, слѣдовательно, x не можетъ быть величиной характерной только для растворителя, какъ предполагалъ Канонниковъ. Моими опытами это положеніе доказывается съ полной очевидностью; для этого достаточно сравнить значеніе x при близкихъ концентраціяхъ для l-пинена и холестерина въ хлороформномъ растворѣ и значеніе x, найденное для водныхъ растворовъ сахаровъ, альбумина и хлористоводороднаго хинина.

При 3,95—30,93 концентраціи холестерина $x = 2,62-3,30$
» 7,75—35,36 » l-пинена $= 0,52-0,81$
Въ водн. раств. сахаровъ по Канонникову $x = 5,6$
При 3,61 концентраціи HCl хинина } растворенныхъ $x = 8,71$
» 3,61 » альбумина } въ водѣ $= 6,87$

2. Выводъ, что значеніе x зависитъ и отъ природы растворителя и растворенаго вещества и, слѣдовательно, значеніе его должно мѣняться въ одномъ растворителѣ съ каждымъ новымъ тѣломъ, повидимому, стоитъ въ рѣзкомъ противорѣчіи съ фактами, найденными Канонниковымъ, изъ которыхъ слѣдуетъ, что x есть величина характерная только для растворителя. Мнѣ кажется, не будетъ излишнимъ объяснить, благодаря какимъ обстоятельствамъ у различныхъ сахаровъ было получено почти тождественное значеніе для x.

Для того, чтобы въ одномъ и томъ же растворителѣ x одного тѣла равнялся x_a другого, очевидно, необходимо, чтобы $\frac{\varphi - \varphi_1}{p.d} = \frac{\varphi_a - \varphi_1}{p.d_a}$.

Разсмотримъ случаи, когда это произойдетъ. $\varphi_1 = \varphi_1$, такъ какъ оба тѣла растворены въ одномъ растворителѣ. Далѣе, допустимъ, что для изслѣдованія взяты растворы равнопроцентные, т. е. $p = p$.

При этихъ условіяхъ равенство возможно, напримѣръ, тогда, когда $\varphi = \varphi_a$ и $d = d_a$. Изъ изученія же свѣтопреломляющей способности органическихъ соединеній слѣдуетъ, что $\varphi = \varphi_a$ въ одинаковопроцентныхъ растворахъ прежде всего тогда, когда въ обоихъ растворахъ будутъ находиться два тѣла одной и той же эмпирической формулы и φ будетъ почти равнымъ φ_a у тѣлъ близкой эмпирической формулы; если теперь и d одинаковопроцентныхъ растворовъ будетъ равняться или будетъ весьма мало отличаться отъ d_a, то мы должны будемъ получить для x въ обоихъ случаяхъ или тождественное, или весьма близкое значеніе. Обоимъ условіямъ для равенства или весьма близкаго значенія x удовлетворяютъ растворы сахаровъ. Сахары имѣютъ или тождественную или весьма близкую эмпирическую формулу; равнопроцентные растворы имѣютъ весьма близкій удѣльный вѣсъ, такъ, напримѣръ, 10% растворы ихъ, судя по опредѣленіямъ Канонникова, должны имѣть уд. вѣса минимумъ 1,0379 (галактоза)—1,0405 (мальтоза), слѣдовательно, различіе въ удѣльныхъ вѣсахъ можетъ отразиться только на второй десятичной значенія x. Такимъ образомъ, весьма близкое значеніе для x у разныхъ сахаровъ зависитъ не только отъ природы растворителя, но и отъ свойствъ раствореннаго вещества.

3. Изъ уравненія $x = \frac{(\varphi - \varphi_1) \cdot 100}{p.d.2}$ (4) мы видимъ, когда x будетъ имѣть одно и то же значеніе при всевозможныхъ концентраціяхъ раствореннаго вещества. Это будетъ только тогда, когда $\varphi - \varphi_1$ измѣняется пропорціонально $p.d.$ Подобный случай мы имѣемъ въ водныхъ растворахъ декстрозы, галактозы и мальтозы, какъ видно изъ изслѣдованій Канонникова. Въ видѣ примѣра я укажу на растворы декстрозы: изъ таблицы видно, что при $p.d = 36{,}74$, $\varphi - \varphi_1 = 4{,}02°$; при $p.d = 5{,}29$, $\varphi - \varphi_1 = 0{,}58°$, т. е. при уменьшеніи концентраціи въ 6,94 раза и разность угловъ минимума отклоненія уменьшилась въ 6,99 разъ, вслѣдствіе чего x былъ постоянной величиной при всѣхъ концентраціяхъ.

4. Наконецъ, изъ уравненія (4) мы видимъ, что если $\varphi - \varphi$ измѣняется не пропорціонально $p.d$, то x при различныхъ концентраціяхъ будетъ имѣть различное значеніе. Такъ было въ изслѣдованныхъ мной случаяхъ. Для примѣра я укажу только на l-пиненъ.

Въ таблицѣ стр. 687 въ столбцѣ, обозначенномъ x, приведены значенія x, вычисленныя по уравненію (4), при различныхъ концентраціяхъ; какъ видно, x при уменьшеніи концентраціи уменьшается.

Легко доказать, что это зависитъ отъ того, что при уменьшеніи концентраціи $\varphi - \varphi_1$ уменьшается не пропорціонально послѣдней:

При $p.d = 77{,}02$ $\varphi - \varphi_1 = 1{,}48$; при $p.d = 7{,}75$ $\varphi - \varphi_1 = 0{,}08$, т. е. при уменьшеніи концентраціи въ 9,94, $\varphi - \varphi_1$ уменьшилась въ 18,54 разъ.

5. Зная теперь свойства A и x, мы можемъ сдѣлать послѣдній выводъ: $(\alpha)_D = A.x$ въ тѣхъ случаяхъ, когда A и x съ концентраціей не измѣняются.

Когда же A и x съ концентраціей измѣняются, то произведеніе $A.x = (\alpha)_D$ для данной концентраціи и въ данномъ растворителѣ. Въ таблицѣ, относящейся къ l-пинену, я вычислилъ $x.A$ для нѣкоторыхъ концентрацій; какъ видно, полученныя значенія вполнѣ совпадаютъ съ величинами удѣльнаго вращенія, найденными для соотвѣтствующихъ концентрацій по обычно употребляемому способу.

Мнѣ кажется, въ виду всего вышеизложеннаго становится понятнымъ, почему въ многихъ случаяхъ Канонниковъ не могъ по своему способу правильно опредѣлить удѣльное вращеніе. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ это зависѣло отъ того, что у изслѣдованныхъ веществъ A съ концентраціей измѣнялось; болѣе же общей причиной неудачъ нужно считать, что значеніе коэффиціента удѣльнаго вращенія мѣняется въ зависимости не только отъ растворителя, но и отъ природы раствореннаго вещества, вслѣдствіе чего одного коэффиціента удѣльнаго вращенія для даннаго растворителя быть не можетъ; Канонниковъ же предполагалъ какъ разъ противоположное.

Также отвѣтъ на вопросъ: можно ли, пользуясь способомъ Канонникова въ той формѣ, въ какой онъ былъ предложенъ самимъ авторомъ, правильно опредѣлять удѣльное вращеніе, ясенъ: сдѣлать этого нельзя.

Если же для каждаго вещества опредѣлять A и x изъ многихъ концентрацій и въ той формѣ, какъ я предлагаю, то можно опредѣлить удѣльное вращеніе съ такой же точностью, какъ и при обычно употребляемомъ способѣ; но несмотря на это, практическаго значенія новый способъ все-таки не имѣетъ, потому что для опредѣленія удѣльнаго вращенія по послѣднему нужно имѣть тѣ же данныя, что и при старомъ способѣ, плюсъ опредѣленіе минимума угловъ преломленія раствора и растворителя.

Въ виду этого за способомъ остается значеніе теоретическое, кромѣ того, и попытку Канонникова связать явленія отклоненія плоскости поляризованнаго и преломленнаго луча я считаю не совсѣмъ безуспѣшной, потому что эмпирически эта связь Каонни-

ковымъ найдена (константа A) и такъ какъ она для каждаго оптически дѣятельнаго вещества выражается опредѣленной, ему свойственной величиной, то, значитъ, Канонниковымъ найденъ по меньшей мѣрѣ новый признакъ, при помощи котораго можно характеризовать нѣкоторыя вещества, что́ имѣетъ немаловажное и практическое значеніе.

	p	d_4^{20}	pd	φ	Разность.	α_D	A	$(\alpha)_D^{20}$	$x = \frac{(\varphi-\varphi_1) \cdot 100}{pd \cdot 2}$
Хлороформъ. .	—	1,4866	—	32,653°	—	—	—	—	—
Франц. скипид.	—	0,873	—	34,679°	—	63,90°	—	36,6°	—
Растворы въ хлороформѣ. 1.	83,64	0,9368	78,35	34,499°	1,849°	57,3°	31,0	36,6°	1,18
2.	75,28	0,9713	73,12	34,332°	1,679°	54,31°	32,34	37,13°	1,15
3.	62,64	1,0308	64,57	34,092°	1,442°	49,48°	34,3	38,3°	1,12
4.	34,70	1,1929	41,39	33,562°	0,912°	33,03°	36,29	39,9°	1,10
5.	16,13	1,334	21,52	33,104°	0,451°	17,59°	39,0	40,87°	1,05
6.	11,41	1,373	15,67	32,954°	0,304°	12,79°	42,1	40,82°	0,97
7.	5,47	1,430	7,82	32,772°	0,119°	6,43°	54,0	41,1°	0,76
8.	3,49	1,4506	5,06	32,715°	0,062°	4,17°	65,6	41,3°	0,61
l—пиненъ т. к. 153°—154° . .	—	0,8569	—	—	—	73,53°	—	42,90°	—
Растворы въ хлороформѣ. 1.	85,34	0,9025	77,02	34,136°	1,483°	68,42°	46,15	44,4°	0,96
2.	68,84	0,9847	67,78	33,905°	1,252°	61,15°	48,83	45,11°	0,92
3.	53,29	1,0661	56,81	33,661°	1,008°	52,03°	52,03	47,0°	0,89
4.	41,39	1,1358	47,01	33,456°	0,803°	44,39°	55,29	47,2°	0,85
5.	35,26	1,1765	41,48	33,3485°	0,696°	39,64°	57,0	47,8°	0,84
6.	28,94	1,2217	35,36	33,227°	0,574°	34,18°	59,5	48,3°	0,81
7.	20,44	1,2886	26,34	33,037°	0,384°	25,77°	67,11	48,9°	0,73
8.	16,76	1,320	22,12	32,98°	0,327°	21,90°	67,0	49,5°	0,74
9.	13,25	1,3512	17,91	32,905°	0,252°	17,85°	70,84	49,9°	0,703
10.	8,49	1,3965	11,86	32,80°	0,147°	11,95°	81,3	50,4°	0,62
11.	5,43	1,4271	7,75	32,733°	0,08°	7,87°	98,4	50,8°	0,515

		p	d_4^{20}	$p.d$	φ	Разность.	α_D	A	$(\alpha)_D^{20}$	x	$A.x$
стеринъ т.п.146° шенъ при 100°.											
Растворы въ хлороформѣ.	1.	23,21	1,3326	30,93	34,688°	2,035°	23,72°	11,66	38,35°	3,29	38,36
	2.	16,75	1,3715	22,97	34,146°	1,493°	17,82°	11,94	38,79°	3,25	38,8
	3.	14,35	1,3868	19,90	33,95°	1,297°	15,55°	11,99	39,07°	3,26	39,09
	4.	11,15	1,4073	15,69	33,653°	1,0°	12,31°	12,31	39,22°	3,19	39,27
	5.	8,79	1,4245	12,52	33,450°	0,797°	9,82°	12,33	39,25°	3,18	39,22
	6.	6,18	1,4413	8,91	33,206°	0,553°	7,056°	12,77	39,59°	3,10	39,59
	7.	2,69	1,4665	3,95	32,86°	0,207°	3,13°	15,12	39,62°	2,62	39,60
-хининъ, высу- при 100°; для $_{24}N_2O_2HCl$ тре- я $Cl = 9,84\%$, ено $= 9,83\%$.		—	—	—	23,60°	—	—	—	—	—	—
воръ хлористо- однаго хинина одѣ.		3,59	1,0062	3,61	24,229°	0,629°	9,95°	15,82	137,6°	8,71	—

		$p.d$	φ	Разность.	α_D	A	$A_п$	x	$x_п$
Мальтоза.	1.	31,7	27,17°	3,57°	87,17°	24,31	24,42	5,62	5,63
	2.	18,07	25,63°	2,03°	49,80°	Въ среднемъ.	24,53		5,62
	3.	8,37	24,53°	0,93°	23,0°		24,73		5,56
Галактоза	1.	32,91	27,26°	3,66°	53,58°	14,61	14,66	5,92	5,56
	2.	21,79	26,01°	2,41°	35,33°		14,66		5,53
	3.	10,08	24,72°	1,12°	16,20°		14,46		5,56
	4.	5,24	24,18°	0,58°	8,40°		14,48		5,53
Декстроза.	1.	35,74	27,62°	4,02°	39,20°	9,79	9,75	5,45	5,47
	2.	16,83	25,43°	1,83°	18,0°		9,83		5,44
	3.	10,47	24,75°	1,15°	11,21°		9,75		5,49
	4.	5,29	24,18°	0,58°	5,66°		9,76		5,48

Изъ лабораторіи физіологической химіи Казанскаго Университета.

Объ удѣльномъ вращеніи нѣкоторыхъ альбуминовъ и ихъ производныхъ.

А. Панормова.

До настоящаго времени я и мои сотрудники по лабораторіи: д-ръ Вормсъ и д-ръ Максимовичъ для опредѣленія удѣльнаго вращенія бѣлковыхъ тѣлъ и ихъ производныхъ пользовались способомъ Канонникова, при чемъ, согласно моему предложенію, A опредѣляли изъ одного раствора, x считали [1]) равнымъ 5,5; произведеніе $A.x$ считали, согласно мнѣнію Канонникова, равнымъ удѣльному вращенію чистаго вещества.

Если прежде и можно было придерживаться подобнаго мнѣнія, то теперь, въ виду изложеннаго въ предъидущемъ сообщеніи, нѣтъ ни малѣйшаго основанія думать, что вычисленныя тогда нами величины удѣльнаго вращенія бѣлковыхъ тѣлъ соотвѣтствуютъ дѣйствительности; поэтому я рѣшилъ вновь опредѣлить удѣльное вращеніе ихъ по обыкновенному способу.

Для изслѣдованія альбумины были отдѣлены отъ другихъ примѣсей по способамъ, нами описаннымъ, въ Ж. Р. Х. О. [2]). Отъ сѣрнокислаго аммонія отдѣляли при помощи діализа на воду или на разведенный растворъ кислоты до тѣхъ поръ, пока растворъ альбумина или его кислотнаго производнаго съ разведеннымъ растворомъ $BaCl_2$ не пересталъ давать муть; въ полученномъ растворѣ количество альбумина опредѣлялось по количеству содержавшагося въ немъ N. Для этого часть раствора отвѣшивалась въ двухъ Кьельдалевскихъ колбочкахъ и окислялась сѣрной кислотой съ прибавленіемъ $CuSO_4$ и ничтожнаго количества HgO, при чемъ окисленіе производилось совершенно также, какъ это дѣлалось нами при опредѣленіи количества N въ альбуминахъ и ихъ производныхъ; изъ обоихъ анализовъ вычислялась средняя и такъ какъ количество N въ анализируемомъ продуктѣ было извѣстно изъ преж-

---

[1]) Причины, побудившія меня замѣнить найденное Канонниковымъ для водныхъ растворовъ $x=5,6$, изложены въ Ж. Р. Х. О. 26, 193.

[2]) Панормовъ, Ж. Р. Х. О. 30, 302. 31, 555. 29, 398. 32, 385. Максимовичъ 33, 460.

нихъ изслѣдованій, то можно было легко опредѣлить и количество альбумина въ растворѣ.

Опредѣленіе угловъ отклоненія поляризованнаго луча производилось въ аппаратѣ Лорана въ трубкѣ въ 200 мм. при темп. 20°. d_4^{20} опредѣлялся пикнометромъ Шпренгеля. Также опредѣлялись A и x по способамъ, описаннымъ въ предъидущемъ сообщеніи. Дважды пробовали изслѣдовать вліяніе на удѣльное вращеніе измѣненія концентраціи. Для этого растворъ альбумина изъ куриныхъ яицъ и лошадиной сыворотки, послѣ діализа на воду, сгущали въ пустотѣ, но уже при концентраціи въ 7,038 растворъ сдѣлался густымъ въ родѣ сиропа, поэтому надежду узнать удѣльное вращеніе чистаго вещества пришлось оставить и довольствоваться величинами удѣльнаго вращенія, найденными для очень разведенныхъ (2—4°/₀) растворовъ альбуминовъ и ихъ производныхъ.

Но несмотря на это, опредѣленіе удѣльнаго вращенія альбуминовъ дало нѣкоторые небезъинтересные результаты, а именно, подтвердилось мнѣніе, доказываемое въ предыдущетъ сообщеніи:

1) что x есть величина характерная не только для растворителя, но и для раствореннаго вещества, потому что въ водныхъ растворахъ сахаровъ $x = 5{,}5$, альбуминовъ $= 6{,}62 - 7{,}09$. Въ виду этого пріемъ: для нахожденія удѣльнаго вращенія множить A на 5,5, давалъ результатъ неправильный только съ количественной стороны, но не съ качественной, поэтому основной выводъ, къ которому я пришелъ раньше, что альбумины различнаго происхожденія имѣютъ различное удѣльное вращеніе, подтверждается и настоящими изслѣдованіями.

2) что вещества близкаго °/₀ состава, какими являются, напр., альбумины, должны имѣть почти тождественное значеніе для x. Но при этомъ случаѣ я считаю необходимымъ указать на то, что небольшія отклоненія въ значеніи x у различныхъ альбуминовъ зависятъ главнымъ образомъ не отъ ошибокъ опредѣленія, а отъ свойствъ альбуминовъ, потому что, я опять долженъ повторить, x есть величина характерная для даннаго растворителя и только для даннаго раствореннаго вещества, слѣдовательно, x у различныхъ альбуминовъ является величиной разнородной, поэтому было бы неправильно выводить изъ найденныхъ значеній для x различныхъ альбуминовъ среднюю.

	p	d_4^{20}	pd	φ	Разность.	α_D	A	$(\alpha)_D^{20}$	x
Вода.	—	—	—	23,60°	—	—	—	--	—
Растворы въ водѣ. Альбуминъ 1.	3,59	1,0059	3,61	24,092°	0,492°	2,18°	4,43	−30,3°	6,82
Растворы въ водѣ. Альбуминъ 2.	6,94	1,0142	7,038	24,545°	0,945°	4,20°	4,44	−29,8°	6,74
Растворы въ водѣ. Альбумининъ	4,05	1,009	4,086	24,179°	0,579°	3,77°	6,51	−46,1°	7,09
Растворы въ водѣ. Колюмбининъ	2,25	1,0046	2,26	23,909°	0,309°	1,704°	5,52	−37,8°	6,84
Растворы въ водѣ. Альбуминъ изъ лошадиной сыворотки. 1.	3,03	1,0049	3,04	24,029°	0,429°	3,66°	8,54	−60,3°	7,06
Растворы въ водѣ. Альбуминъ изъ лошадиной сыворотки. 2.	4,23	1,0083	4,265	24,2°	0,60°	5,18°	8,63	−60,7°	7,04
0,22% HCl	—	—	—	23,641°	—	—	—	—	—
Растворъ HCl—альбумина въ 0,22% HCl.	3,20	1,0068	3,22	24,059°	0,418°	3,23°	7,72	−50,1°	6,49
» 0,1% HCl	—	—	—	23,621°	—	—	—	—	—
Растворъ HCl—альбумина изъ лошадиной сыворотки въ 0,1% HCl	2,59	1,0048	2,60	23,979°	0,358°	4,11°	11,47	78,9°	6,88
Послѣ нагрѣв. предъидущаго раствора въ теченіе 1 часа . . .	—	—	—	—	—	4,52°	12,89	86,9°	6,88

Изъ лабораторіи физіологической химіи Казанскаго Университета.

Къ методикѣ отдѣленія альбуминовъ изъ бѣлка птичьихъ яицъ.

А. Панормова.

Собираніе матеріала лучше всего производить слѣдующимъ образомъ. Бѣлокъ, изрѣзанный ножницами, нейтрализуется сѣрной кислотой и выливается въ колбу, содержащую въ порошкѣ сѣрнокислый аммоній и перемѣшивается. Бѣлокъ нужно прибавлять въ такомъ количесвѣ, чтобы весь сѣрнокислый аммоній перешелъ въ растворъ; послѣ этого осадокъ отфильтровывается, отжимается въ пропускной бумагѣ и собирается въ банку. Когда матеріала наберется достаточное количество, то осадокъ для консервированія можно засыпать

порошкомъ сѣрнокислаго аммонія или залить насыщеннымъ растворомъ послѣдняго, или же эфиромъ; послѣ такой обработки осадокъ сохраняется безъ измѣненія въ теченіе нѣсколькихъ лѣтъ.

Для отдѣленія альбуминовъ изъ осадка бѣлка можно пользоваться двумя способами.

1. Осадокъ, съ цѣлью разрушенія перегородокъ, которыя обыкновенно находятся въ бѣлкѣ, нужно или отжать подъ прессомъ или тщательно растереть въ фарфоровой чашкѣ, растворить въ водѣ; въ случаѣ щелочной реакціи, нейтрализовать, прибавить насыщеннаго раствора сѣрнокислаго аммонія до рѣзкаго помутнѣнія раствора и оставить на 1—2 дня, потомъ отфильтровать, осадокъ отжать и такъ какъ въ послѣднемъ обыкновенно находятся посороннія бѣлку примѣси и бѣлковыя тѣла въ водѣ не растворяющіяся, то я обыкновенно его выбрасывалъ, но, разумѣется, его можно и собирать, и сохранять, засыпавши порошкомъ сѣрнокислаго аммонія. Фильтратъ же нужно сгущать. Зимой, при сухомъ, комнатномъ воздухѣ, сгущеніе идетъ успѣшно и при комнатной температурѣ; въ другія же времена года лучше всего сгущать въ чашкахъ при 37°—40° и по временамъ помѣшивать. При сгущеніи альбумины начинаютъ выпадать изъ раствора и если внимательно слѣдить, то можно бываетъ замѣтить слѣдующее. Жидкость сначала мутнѣетъ вся, потомъ выдѣляется осадокъ, при дальнѣйшемъ сгущеніи жидкость опять мутнѣетъ, опять выдѣляется осадокъ и эти явленія повторно наблюдаются до тѣхъ поръ, пока изъ маточной жидкости не выдѣлятся всѣ альбумины. Иногда осадки бываютъ окрашены въ какойнибудь цвѣтъ: слабый розовый, желтоватый. Каждый такой осадокъ отфильтровывается и составляетъ отдѣльную фракцію; обыкновенно онъ содержитъ какой-нибудь альбуминъ въ преобладающемъ количествѣ.

2. Осадокъ бѣлка выщелачивается растворами сѣрнокислаго аммонія различной крѣпости. Самое выщелачиваніе мы прозводимъ слѣдующимъ образомъ. Осадокъ растираемъ въ ступкѣ съ растворомъ сѣрнокислаго аммонія, напр. $^3/_4$ насыщеннымъ, и отфильтровываемъ, осадокъ снимаемъ съ фильтра, снова растираемъ съ $^3/_4$ насыщеннымъ растворомъ сѣрнокислаго аммонія, осадокъ отфильтровываемъ и такъ обработываемъ осадокъ до тѣхъ поръ, пока въ растворъ переходятъ замѣтныя количества альбуминовъ (проба съ свертываніемъ при нагрѣваніи). Послѣ этого осадокъ совершенно также выщелачивается послѣдовательно: $^1/_2$ насыщеннымъ, $^1/_3$ насыщеннымъ растворомъ сѣрнокислаго аммонія, пока не дойдемъ до осадка, въ водѣ не растворяющагося. Каждая вытяжка сѣрнокислымъ аммоніемъ опредѣ-

*

ленной концентраціи составляетъ отдѣльную фракцію, въ которой находится въ преобладающемъ количествѣ какой-нибудь альбуминъ; такимъ образомъ, идя обратнымъ путемъ, мы получаемъ результатъ приблизительно такой же, какъ и при первомъ способѣ. Само собой разумѣется, при случаѣ можно оба способа комбинировать.

Теперь изъ каждой фракціи можно отдѣлять чистые альбумины. Для этого какая-нибудь фракція растворяется въ водѣ и прибавляется насыщенный растворъ сѣрнокислаго аммонія до слабой опалесценціи, выпавшій незначительный осадокъ на другой день отфильтровывается и фильтратъ сгущеніемъ разбивается на нѣсколько фракцій. Отдѣленіе обыкновенно значительно облегчается тѣмъ, что какой-нибудь альбуминъ начинаетъ выпадать въ кристаллахъ, тогда кристаллическій осадокъ, пока онъ образуется, нужно отфильтровывать и собирать отдѣльно; если же этого нѣтъ, то у каждой новой фракціи нужно изслѣдовать оптическія свойства.

Опредѣленіе оптическихъ свойствъ можно производить двумя способами. Первый способъ, которымъ мы обыкновенно пользовались, состоитъ въ слѣдующемъ. Часть осадка діализуется на воду или же на разведенный растворъ сѣрнокислаго аммонія до тѣхъ поръ, пока легко диффундирующія примѣси не будутъ удалены. Далѣе, растворъ фильтруется и въ немъ опредѣляется отношеніе угла отклоненія плоскости поляризованнаго луча къ разности минимума угла преломленія раствора и растворителя. Отношеніе для краткости называемъ буквой A.

Канонниковъ, первый предложившій этотъ способъ для характеристики оптически дѣятельныхъ веществъ, предполагалъ, что A съ концентраціей не измѣняется и стоитъ въ опредѣленномъ отношеніи къ удѣльному вращенію,—въ одномъ и томъ же для всѣхъ оптически дѣятельныхъ веществъ въ одномъ растворителѣ.

Въ предъидущемъ сообщеніи [1]) я доказалъ, что A у нѣкоторыхъ веществъ съ концентраціей измѣняется и къ удѣльному вращенію имѣетъ не такое простое отношеніе, какъ предполагалъ Канонниковъ; но несмотря на это, признакъ, найденный Канонниковымъ, нужно считать характернымъ, такимъ же характернымъ, какъ удѣльное вращеніе, которое, какъ и A, обыкновенно съ концентраціей измѣняется, но для одной и той же или очень близкихъ концентрацій имѣетъ тождественное или весьма близкое значеніе.

---

[1]) Объ опредѣленіи удѣльнаго вращенія по способу Канонникова. Ж. Р. Х. О. 35, 678.

Этимъ признакомъ для различенія альбуминовъ особенно удобно пользоваться, когда альбумины очищаются отъ примѣсей діализомъ, потому что послѣ 3—4 дневнаго діализа получаются растворы очень близкихъ концентрацій, вслѣдствіе чего по величинѣ A легко бываетъ судить о тождествѣ или различіи альбуминовъ, находящихся въ различныхъ фракціяхъ.

Фракціи, имѣющія близкое A, соединяются вмѣстѣ, растворяются въ водѣ и опять медленнымъ сгущеніемъ дѣлятся на фракціи и если всѣ фракціи будутъ имѣть тождественное или весьма близкое A, то альбуминъ считается отдѣленнымъ; если же нѣтъ, то вся процедура отдѣленія вновь повторяется.

Второй, болѣе простой, способъ опредѣленія оптическихъ свойствъ состоитъ въ слѣдующемъ. Въ растворѣ какой-нибудь фракціи, діализованномъ на воду, опредѣляются: уголъ отклоненія плоскости поляризованнаго луча и въ опредѣленномъ объемѣ количество N. Далѣе ведется слѣдующій разсчетъ. Высчитывается: содержаніе N въ 100 куб. сан. и уголъ отклоненія при длинѣ трубки въ 100 мм. и при содержаніи N=1,0 гр. въ 100 куб. сантиметрахъ раствора; полученная величина и является признакомъ, по которому можно судить, находится ли въ двухъ растворахъ одинъ и тотъ же альбуминъ или различные.

Въ пригодности перваго способа дифференцированія альбуминовъ мы имѣли возможность убѣдиться на многихъ примѣрахъ: всѣ альбумины, полученные въ нашей лабораторіи, мы отдѣляли, пользуясь первымъ способомъ. Для иллюстраціи пригодности втораго способа я приведу весь ходъ отдѣленія кристаллическаго альбумина (колюмбинина) изъ голубиныхъ яицъ.

Къ нейтрализованному бѣлку былъ прибавленъ равный объемъ насыщеннаго сѣрнокислаго аммонія. Такъ какъ незначительный осадокъ очень медленно отсѣдалъ, то я прибавилъ еще равный объемъ $^1/_2$ насыщеннаго раствора сѣрнокислаго аммонія, перемѣшалъ и черезъ 2 сутокъ отфильтровалъ. Фильтратъ сгущалъ при 37° до появленія незначительнаго осадка, перемѣшалъ, оставилъ на 2 сутокъ при комнатной темп. и отфильтровалъ; фильтратъ сгущалъ до появленія кристалловъ сѣрнокислаго аммонія, альбумины выпали, почти безъ примѣси шаровъ, въ кристаллахъ въ видѣ иголъ.

Кристаллическій осадокъ былъ отфильтрованъ, отжатъ и выщелоченъ $^2/_3$ насыщеннымъ растворомъ сѣрнокислаго аммонія (смѣсь изъ одного объема воды и 2 объемовъ насыщеннаго сѣрнокислаго аммонія); сначала вытяжки были окрашены въ желтый цвѣтъ, онѣ

были соединены вмѣстѣ и составили первую фракцію, потомъ вытяжки были безцвѣтны, онѣ составили 2 фракцію. Послѣ этого остался осадокъ, состоящій изъ шаровъ, аморфнаго вещества и небольшого количества кристалловъ. Этотъ осадокъ былъ растворенъ въ опредѣленномъ объемѣ воды и прибавленъ двойной объемъ сѣрнокислаго аммонія. Черезъ 3 часа осадокъ отфильтровалъ, снова растворилъ въ водѣ и опять осадилъ двумя объемами насыщеннаго сѣрнокислаго аммонія. Эту процедуру повторилъ еще 4 раза, послѣ чего фильтратъ при нагрѣваніи давалъ только ничтожную муть. Всѣ фильтраты были соединены вмѣстѣ и составили 3 фракцію. Осадокъ же былъ растворенъ въ водѣ и прибавленъ равный объемъ насыщеннаго сѣрнокислаго аммонія; выпавшій осадокъ, состоявшій главнымъ образомъ изъ обрывковъ пропускной бумаги съ небольшой примѣсью бѣлка, былъ промытъ $^1/_2$ насыщеннымъ сѣрнокислымъ аммоніемъ и выброшенъ, фильтратъ же составилъ 4 фракцію. Всѣ фракціи были сгущены до появленія кристалловъ сѣрнокислаго аммонія.

1-я фракція—желтоватый осадокъ, состоящій изъ шаровъ и кристалловъ въ видѣ иголъ. Послѣ діализа на воду, желтоватый растворъ, дающій съ разведеннымъ растворомъ $BaCl_2$ ничтожную муть. α_D въ трубкѣ въ 200 мм. длины—3,64°; въ 5 куб. сан. находится N=0,0316, откуда для трубки въ 100 мм. и для содержанія 1,0 гр. N въ 100 куб. сан. вычисляется 2,9°.

Для краткости, при описаніи слѣдующихъ фракцій, послѣднюю величину я буду называть N, другія же аналитическія данныя и совсѣмъ приводить не буду.

2-я фракція—бѣлый осадокъ, состоитъ почти изъ однихъ кристалловъ. Осадокъ былъ отфильтрованъ, отжатъ и выщелоченъ $^2/_3$ насыщеннымъ сѣрнокислымъ аммоніемъ, часть осадка не растворилась. Такимъ образомъ вторая фракція была раздѣлена на 2: фильтратъ и осадокъ. Фильтратъ былъ сгущенъ до полнаго выдѣленія альбумина, его N=3,0°. Осадокъ былъ растворенъ въ водѣ и прибавлено 2 объема насыщеннаго сѣрнокислаго аммонія, выпалъ незначительный осадокъ, который былъ отфильтрованъ и выброшенъ, изъ фильтрата же при сгущеніи выпалъ кристаллическій осадокъ съ N=2,9°.

3-я фракція была раздѣлена на 2 фракціи совершенно также, какъ 2-я, но опредѣленіе въ фильтратѣ N было забыто, осадокъ же имѣлъ N=2,95°.

4-я фракція—осадокъ слегка розоваго цвѣта, состоитъ изъ шаровъ, въ $^2/_3$ насыщенномъ сѣрнокисломъ аммоніи не растворяется;

въ $^1/_2$ насыщенномъ—растворился, откуда при сгущеніи выпалъ опять въ видѣ шаровъ, былъ промытъ $^2/_3$ насыщеннымъ сѣрнокислымъ аммоніемъ, его N=2,6°.

Итакъ, послѣ раздѣленія кристаллическаго осадка на 6 фракцій, первыя 5 фракцій имѣли для N=2,9°—3,0°, послѣдняя же 2,6°; кромѣ того изъ первыхъ фракцій осадокъ выдѣлился въ формѣ кристалловъ съ ничтожной примѣсью шаровъ, изъ послѣдней же только въ формѣ шаровъ; далѣе, при сгущеніи только альбумины послѣдней фракціи начали окрашиваться въ розоватый цвѣтъ; наконецъ, альбумины изъ первыхъ 5 фракцій въ $^2/_3$ насыщенномъ сѣрнокисломъ аммоніи, хотя плохо, но растворяются, изъ послѣдней же—не растворяются,—всѣхъ этихъ данныхъ, по моему мнѣнію, достаточно, чтобы считать альбуминъ, выдѣлившійся въ первыхъ 5 фракціяхъ, идентичнымъ, въ 6-ой же—отдѣльнымъ тѣломъ. О другихъ свойствахъ перваго тѣла, которое я предлагаю назвать колюмбининомъ, я уже писалъ [1]), о свойствахъ же втораго я намѣренъ сдѣлать сообщеніе въ самомъ непродолжительномъ времени. Но во всякомъ случаѣ и при помощи втораго способа оптическаго изслѣдованія можно дифференцировать альбумины даже въ случаяхъ, подобныхъ данному, а именно, когда альбумины имѣютъ близкіе: удѣльное вращеніе и $^0/_0$ составъ.

Изъ Грозненской лабораторіи Владикавказской желѣзной дороги.

Объ углистыхъ веществахъ, сопровождающихъ нефтяныя залежи на Кавказѣ.

К. В. Харичкова.

Во многихъ мѣстностяхъ Кавказа наблюдается сопровожденіе нефтеносныхъ породъ углистымъ веществомъ, похожимъ по внѣшнему виду на бурый уголь. Это явленіе впервые наблюдалось въ Грозномъ, затѣмъ въ слабой степени обнаружено въ одномъ изъ второстепенныхъ нефтяныхъ мѣсторожденій въ Кубинскомъ уѣздѣ,

---

[1]) Ж. Р. Х. О. **29**, 398 и **32**, 385.

Бакинской губ. (близь станціи Кизиль-Бурунъ). Наконецъ, въ самое послѣднее время аналогичныя углистыя образованія открыты въ такъ называемомъ Чатминскомъ мѣсторожденіи, находящемся въ Сигнахскомъ уѣздѣ, Тифлисской губерніи и изслѣдованы, въ отношеніи геологическомъ, экспедиціей, организованной по иниціативѣ Геологическаго Комитета.

Во всѣхъ названныхъ мѣстностяхъ уголь встрѣчается въ очень малыхъ количествахъ въ видѣ тонкихъ прослоевъ, или же въ видѣ включеній, всегда въ сопровожденіи колчедановъ. Породы, заключающія это ископаемое, относятся къ третичной системѣ. Залеганіе углистаго вещества большей частью весьма характерно: оно находится или въ слояхъ, предшествующихъ нефтеноснымъ (Грозненское мѣсторожденіе), или находится въ самыхъ нефтеносныхъ слояхъ (Чатма). Въ послѣднемъ случаѣ уголь какъ бы замѣщаетъ нефть. Небезынтереснымъ считаемъ изложить нѣкоторыя детали, относящіяся къ углю Грозненскаго района на основаніи данныхъ, любезно сообщенныхъ намъ горнымъ инженеромъ Юшкинымъ, много лѣтъ изучавшимъ это мѣсторожденіе. Чередованіе пластовъ въ этомъ мѣсторожденіи оказывается слѣдующимъ, начиная сверху: 1) сѣрыя или синія глины, 2) сѣроватозеленыя глины и такіе же мергеля, 3) бурые мергеля со включеніемъ плотнаго мергеля и подчиненіемъ бурой глины, 4) два водяныхъ слоя съ промежуткомъ изъ мергеля, 5) бурые мергеля и сланцеватыя глины, съ прослойками песка и песчаника, 6) нефтяной пластъ (2-й продуктивный), 7) тождественъ первому, и далѣе періодически повторяется то же чередованіе.

Углистое вещество встрѣчено дважды въ свитахъ за №№ 2, 5, 7 и 9 и встрѣчается, какъ сказано, въ видѣ слоистыхъ напластованій, чередуясь съ темнобурой глиной, сѣрымъ колчеданомъ и сѣрнымъ песчаникомъ. Во всѣхъ случаяхъ, когда при буреніи находили уголь—скважины были нефтеносныя.

При анализѣ одного образца угля получены слѣдующіе результаты:

Углерода	46,51%
Водорода	5,26 »
Сѣры	12,08 »
Азота	0,14 »
Золы	30,42 »
Кислорода (разность) . . .	5,59 »
Влажности въ невысушен. углѣ	3,82 »

Уголь совершенно не способенъ спекаться.

При перечисленіи на беззольное вещество получимъ слѣдующія цифры:

Углерода	66,84%
Водорода	7,56 »
Азота	0,2 »
Сѣры	17,36 »
Кислорода (разность)	6,04 »

Составъ золы: окиси желѣза—71,12%, извести—10,4%, магнезіи—0,2%, кремнекислоты—10,07%, натра—0,12%, нерастворимаго остатка 6,79%.

На основаніи этихъ данныхъ грозненскій уголь оказывается по составу вполнѣ подходящимъ къ бурымъ углямъ и съ ѣдкимъ кали реагируетъ подобно бурому.

Совсѣмъ иное расположеніе углистыхъ слоевъ въ Чатминскомъ нефтяномъ мѣсторожденіи (Тифлисской губерніи, Сигнахскаго уѣзда), гдѣ слои находятся въ комплексѣ песчаниковой нефтеносной толщи. Именно, по сообщенію одного изъ участниковъ геологической экспедиціи горнаго инженера Юшкина, изслѣдовавшей это мѣсторожденіе, въ означенной толщѣ наблюдается правильное чередованіе прослоевъ красныхъ листовато-сланцеватыхъ глинъ и угля (среди песчаниковъ, бѣдныхъ нефтью и весьма твердыхъ). Мощность этихъ угленосныхъ слоевъ 0,2—0,25 саж. Слои относятся къ олигоцену или міоцену. Такимъ образомъ, въ Чатминскомъ мѣсторожденіи углистое вещество не только находится въ однихъ и тѣхъ же пластахъ съ нефтью, но какъ бы замѣщаетъ нефть. Среди образцовъ угля, доставленныхъ горнымъ инженеромъ Юшкинымъ, можно было констатировать двѣ разновидности: 1) бураго цвѣта съ большимъ содержаніемъ золы, 2) чернаго цвѣта съ малымъ содержаніемъ золы. Въ первомъ золы 62,15% и сѣры 1,63%, во второмъ сѣры 1,203% и золы 7,06% (въ средней пробѣ). Сѣра—не въ видѣ колчедана. При перечисленіи результатовъ элементарнаго анализа на беззольное вещество получены слѣдующіе результаты:

I. Бурая разновидность [1]).

Углерода	53,00%	Средній результатъ.
Водорода	5,45 »	
Сѣры	4,3 »	
Азота	3,7 »	
Кислорода (разность)	33,55 »	

[1]) Первоначальный результатъ C—20,05, H—2,06, N—0,14, S—1,63; II C—69,14, H—4,76, S—1,203, N—0,12%.

II. Черная разновидность.

Углерода	74,18%
Водорода	5,11 »
Сѣры	1,29 »
Азота	1,29 »
Кислорода (разность)	18,13 »

Достойно вниманія, что и въ грозненскомъ районѣ констатировано присутствіе двухъ разностей угля—бурой и блестящей, черной. Приведенный анализъ относится къ черной разновидности. Бурую изслѣдовать не удалось.

Влажности въ № 1 7,17%, въ № 2 8,27%, кокса въ № 1 (безъ вычета золы) 35,20, во 2-мъ 56,43. Коксъ порошковатый, безъ признаковъ спеканія.

Удѣльный вѣсъ 2-го образца 0,935. Угли даютъ явственную реакцію съ ѣдкимъ кали и при кипяченіи съ этимъ реагентомъ окрашиваютъ его въ черный цвѣтъ, словомъ проявляютъ всѣ признаки бурыхъ углей.

Тѣсная связь описаннаго угля съ нефтью, особенно наглядно проявляющаяся въ Чатминскомъ мѣсторожденіи, отсутствіе намековъ на растительное происхожденіе, а также нѣкоторыя особенности состава [1]), заставляютъ признать за описанными углями иное противъ обычныхъ углей происхожденіе и разсматривать ихъ, какъ продуктъ метаморфоза жидкихъ углеводородовъ въ смыслѣ дегидрогенизаціи ихъ, т. е. потери водорода. Эта послѣдняя реакція могла произойти въ двухъ направленіяхъ.

1) При нагрѣваніи сѣры съ нефтяными маслами образуется H_2S насчетъ водорода жидкихъ углеводородовъ, т. е. какъ, говорятъ, происходитъ дегидрогенизація. Какъ извѣстно, эта реакція предложена проф. Лидовымъ для полученія сѣрнистаго водорода.

Само собою очевидно, что окончательнымъ продуктомъ этой реакціи будетъ нефть, лишенная водорода, т. е. уголь, содержащій въ качествѣ примѣсей вещества, полученныя дѣйствіемъ сѣры на углеводороды и часть неизмѣнившейся нефти. Это предположеніе вполнѣ оправдывается опытомъ: при продолжительномъ нагрѣваніи нефти съ сѣрой въ открытомъ сосудѣ получается уголь, похожій, по внѣшнему виду, на описанный выше.

Но тотъ же процессъ долженъ въ природѣ происходить иначе. По принципамъ, развивавшимся мною въ сочиненіи «Къ химіи

[1]) Заслуживаетъ вниманія малое содержаніе воды, низкій удѣльный вѣсъ, а также малое содержаніе гигр. воды во всѣхъ описанныхъ угляхъ.

нефтеобразовательныхъ процессовъ», и раздѣляемымъ многими авторами, тѣ процессы, которые требуютъ высокой температуры, могутъ происходить въ природѣ при обыкновенной температурѣ путемъ безконечной продолжительности воздѣйствія.

Нефть, нагрѣтая съ сѣрой, теряетъ водородъ и превращается въ уголь: та же реакція можетъ имѣть мѣсто въ случаѣ, если нефть безконечно долгое время находится въ соприкосновеніи съ сѣрой.

Въ присутствіи соединеній желѣза, этотъ процессъ будетъ имѣть послѣдствіемъ образованіе колчедана. Принимая во вниманіе особенности грозненскаго угля, есть основаніе предположить, что онъ произошелъ именно этимъ способомъ.

2) Есть еще одинъ способъ дегидрогенизаціи нефти. Долго нагрѣваемая, она медленно разлагается съ образованіемъ угля и жидкихъ углеводородовъ болѣе предѣльнаго состава. Процессъ долженъ происходить по схемѣ:

$C_n H_m = C_{n-s} H_m + sC$; такъ какъ отношеніе $\frac{C_{n-s}}{H_m} < \frac{C_n}{H_m}$, то получаются углеводороды болѣе предѣльнаго состава. Аналогичный процессъ имѣетъ мѣсто при сухой перегонкѣ нефти и болѣе медленно происходитъ въ Чатминскомъ мѣсторожденіи, гдѣ нефть и уголь въ буквальномъ смыслѣ смѣшаны. Кромѣ лабораторныхъ опытовъ, такой фактъ подтверждается и наблюденіемъ. Такъ, на заводѣ Владикавказской желѣзной дороги было замѣчено отложеніе углистаго налета въ трубахъ, по которымъ много лѣтъ перекачивались нефтяные остатки. Этотъ уголь имѣетъ слѣдующій составъ:

Влажности	4%
Золы	4%

Въ беззольномъ веществѣ.

Углерода	85,4 %
Водорода	2,42 »
Сѣры (органической)	1,46 »
Азота	2,11 »
Кислорода.	8,61 »

По внѣшнему виду и по плотности этотъ уголь сильно походитъ на древесный и обладаетъ слоисто-волокнистымъ строеніемъ.

Въ Бакинскомъ мѣсторожденіи до сихъ поръ не наблюдалось сопровожденіе нефти углемъ, но, что замѣчательно, это явленіе наблюдалось исключительно тамъ, гдѣ нефть обладаетъ характеромъ грозненской, т. е. относится къ классу богатыхъ кис-

лородомъ смолистыхъ нефтей [1]). Опытъ показываетъ, что нефть этого состава содержитъ наибольшее количество непрочныхъ комбинацій, способныхъ разлагаться по вышеприведенной схемѣ, являющейся наглядным изображеніемъ диссоціаціи нефти при сравнительно невысокихъ температурахъ.

До сихъ поръ въ литературѣ не имѣется никакихъ указаній о составѣ сопровождающихъ нефть углистыхъ веществъ, вѣроятно по той причинѣ, что это явленіе далеко не повсемѣстное, но свойственное лишь нѣкоторымъ мѣсторожденіямъ, съ опредѣленнымъ типомъ нефти. Между тѣмъ изученіе природныхъ продуктовъ дегидрогенизаціи нефти, т. е. образующихся изъ нея углистыхъ веществъ, представляетъ важный научный интересъ, обнаруживая новыя данныя для естественной исторіи «жидкаго ископаемаго», далеко еще не полной.

По нашему мнѣнію, изученіе состава этихъ замѣчательныхъ разновидностей угля можетъ представлять и болѣе широкій интересъ, выдвигая еще одинъ новый возможный способъ образованія ископаемыхъ углей въ природѣ, какъ продуктовъ метаморфоза жидкихъ углеводородовъ. Угли изъ Чатмы и Грознаго представляютъ истинный образецъ угля неорганическаго происхожденія. Обобщая далѣе нашу гипотезу мы можемъ предположить, что всѣ угли, близкіе по составу и свойствамъ къ описанному, и обладающіе при этомъ составѣ малой гигроскопичностью, могутъ имѣть аналогичное происхожденіе, а принимая во вниманіе, что описанный процессъ могъ происходить въ различныя эпохи земной жизни, и образовавшійся уголь подвергаться различнымъ послѣдующимъ воздѣйствіямъ, въ смыслѣ давленія и температуры — должны были образоваться углистыя ископаемыя съ различными свойствами, то каменныхъ, то бурыхъ углей (на подобіе № 1 изъ Чатмы). Нужно замѣтить, что изложенный выше теоретическій взглядъ на происхожденіе углей, сопровождающихъ нефть на Кавказѣ, не является единичнымъ. Въ 1897 г. г. Оксеніусъ, основываясь на моихъ работахъ, высказался о затруднительности объяснить происхожденіе многихъ углистыхъ ископаемыхъ (графита, антрацита и проч.) по общепринятой органической теоріи.

Въ послѣднее время, 2—3 года тому назадъ, аналогичный взглядъ, подтвержденный непосредственными наблюденіями, высказанъ — къ

---

[1]) О характеристикѣ нефтей этого класса см. мою работу «Элементарный составъ нефтей русскихъ мѣсторожденій и основаніе для ихъ классификаціи». Ж. Р. Х. О. *1894*, IV вып.

великому удивленію — энергичнымъ противникомъне органическихъ теорій нефтеобразованія, проф. Геферомъ, который нашелъ въ одной изъ мѣстностей Германіи антрацитъ рядомъ съ залежами самороднаго серебра и аргентита. По мнѣнію Гефера, самородное серебро образовалось въ данномъ случаѣ путемъ возстановленія сѣрнистаго серебра углеводородами по реакціи:

$$2Ag_2S + CH_4 = 4Ag + 2H_2S + C$$ (въ видѣ антрацита).

Кромѣ CH_4 аналогичнымъ образомъ могутъ дѣйствовать и другіе углеводороды, источникомъ которыхъ долженъ былъ по мнѣнію Гефера служить доманиковый (битуминозный) известнякъ, сопровождающій пласты антрацита и аргентита.

Всѣ подобные факты являются весьма поучительными въ примѣненіи къ теоріи образованія углистыхъ ископаемыхъ, такъ какъ доказываютъ большое разнообразіе созидательныхъ процессовъ природы. Въ силу развиваемыхъ въ моемъ докладѣ воззрѣній, углистыя отложенія если не всегда, то во многихъ случаяхъ образовались путемъ химическаго измѣненія жидкихъ битумовъ медленнымъ, идущимъ вѣками стихійнымъ процессомъ, столь же длительнымъ, какъ процессъ вывѣтриванія, а такъ же процессъ образованія осадочныхъ горныхъ породъ.

ПОПРАВКИ.

По просьбѣ г. Голубева помѣщаемъ слѣдующія поправки къ статьѣ И. Шиндельмейзера, выпускъ 1:

	Напечатано:	*Должно быть*:
Стр. 76 строка 19 сверху	300°	35°
» 76 » 20 »	Голубовымъ	Голубевымъ
» 76 » выноска	477	585
» 318 » опечатка	30°	35°

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

ПРОТОКОЛЪ

ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

Р. Ф. Химическаго Общества

11-го сентября 1903 г.

Предсѣдательствуетъ Н. С. Курнаковъ, вице-предсѣдатель Отдѣленія.

Дѣлопроизводитель сообщаетъ, что на основаніи примѣчанія къ § 17 правилъ библіотеки Ученаго Комитета Министерства Земледѣлія и Государственныхъ Имуществъ, «профессора, преподаватели и воспитанники высшихъ учебныхъ заведеній С.-Петербурга, а также члены ученыхъ, сельскохозяйственныхъ, техническихъ, экономическихъ и т. п. обществъ могутъ быть допускаемы къ чтенію книгъ въ самой библіотекѣ безъ требуемаго на то каждый разъ разрѣшенія». На домъ книги этимъ лицамъ не выдаются.

Библіотека Комитета открыта для чтенія ежедневно, кромѣ праздничныхъ дней, съ 12 часовъ до 4 часовъ дня, а въ январѣ, февралѣ, мартѣ, апрѣлѣ, сентябрѣ, октябрѣ, ноябрѣ и декабрѣ, сверхъ того, по вторникамъ и пятницамъ отъ 8 часовъ до 11 часовъ вечера.

Правила этой библіотеки можно видѣть въ библіотекѣ Отдѣленія.

Дѣлопроизводитель сообщаетъ, что въ теченіе лѣта скончались слѣдующіе члены Отдѣленія: Алексѣй Романовичъ Шуляченко, Аполлонъ Аполлоновичъ Курбатовъ, Александръ Павловичъ Валбергъ, Кононъ Ивановичъ Лисенко, Константинъ Константиновичъ Липинскій и Федоръ Антоновичъ Корбе и владѣлецъ типографіи, въ которой печатался съ своего основанія журналъ Русскаго Физико-Химическаго Общества, Василій Федоровичъ Демаковъ.

Научную дѣятельность К. И. Лисенко И. Ф. Шредеръ охарактеризовалъ слѣдующими словами.

На лабораторіи Горнаго Института Кононъ Ивановичъ Лисенко оставилъ по себѣ неизгладимый отпечатокъ, который долго сохранится.

Кононъ Ивановичъ Лисенко окончилъ Горный Корпусъ въ 1856 году. Знакомство съ Н. Н. Соколовымъ, ученикомъ котораго покойный себя считалъ, опредѣлило его направленіе, какъ химика.

По своемъ возвращеніи въ 1862 году изъ заграничной командировки, гдѣ онъ работалъ у Бунзена въ Гейдельбергѣ и у Сенъ-Клеръ Девиля въ Парижѣ, а также и у Эрленмейера, въ лабораторіи котораго имъ сдѣлана работа по глюкозидамъ, увлеченный переворотомъ, который въ то время переживала органическая химія, онъ занялся обработкою научно-теоретическихъ вопросовъ химіи. Его интересуетъ изомерія замѣщенныхъ бензоловъ, и онъ открываетъ 3-го изомера бромнитробензола, но одновременно его притягиваютъ вопросы теоретической и минеральной химіи, о чемъ свидѣтельствуютъ его работы надъ водородистымъ палладіемъ и іодистымъ фосфоніемъ, а также рядъ статей въ Горномъ журналѣ. На эту же эпоху его дѣятельности падаютъ переводы химіи Накэ и «Основаній термохиміи» Наумана, а также вышедшій только I томъ «Руководства къ неорганической химіи», посвященный изложенію теоретическихъ основъ ея. Одновременно съ этими работами чисто научнаго характера вниманіе К. И. привлекается и научно-промышленными. Открытіе залежей каменной соли на нашемъ югѣ вызываетъ рядъ статей по содовому производству и о возможности его водворенія на нашемъ югѣ, что, какъ извѣстно, и осуществилось впослѣдствіи. Не меньшее его вниманіе привлекаютъ и угли Донецкаго бассейна и вообще способность углей коксоваться — объ этомъ свидѣтельствуетъ рядъ его статей по этому вопросу, а также и опыты надъ коксованіемъ углегидратовъ, и эти работы нашли себѣ продолжателя въ лицѣ его ученика В. Ф. Алексѣева.

Но еще большее вниманіе К. И. начинаетъ привлекать нефть, на которой онъ въ концѣ концовъ сосредоточивается. Ему принадлежитъ первый курсъ нефтяного производства, его занимаютъ условія горѣнія русскаго керосина въ лампахъ, роль пережима въ стеклѣ, скорость подъема масла по фитилю и т. д. Онъ первый устанавливаетъ различіе между русской нефтью и американской. Продолжателемъ его работъ по вопросу о сожиганіи масла въ лампахъ является г. Степановъ, ассистентъ К. И. по лабораторіи Тех-

ническаго общества, увѣнчанный преміей за свое сочиненіе по этому вопросу.

Увлеченіе вопросами чистой науки также не прошло для нашей лабораторіи безслѣдно, ибо въ лицѣ В. Ф. Алексѣева, считающаго себя ученикомъ К. И., оно нашло солиднаго послѣдователя и впослѣдствіи, когда, казалось, всѣ его помыслы были заняты вопросами нефтяной промышленности, мы, работавшіе въ его лабораторіи, всегда встрѣчали живой интересъ и поддержку въ нашихъ работахъ.

По выходѣ въ отставку изъ Горнаго Института, гдѣ онъ много лѣтъ читалъ курсы химіи и руководилъ занятіями по аналитической химіи, отстранившись отъ непосредственнаго участія въ нефтяномъ дѣлѣ, К. И. продолжаетъ, тѣмъ не менѣе, живо интересоваться химической промышленностью, напр., вопросъ извлеченія сѣры изъ рудъ привлекаетъ его вниманіе, и наконецъ, въ самое послѣднее время, поселившись въ окрестностяхъ г. Воронежа, онъ заинтересовывается минеральными богатствами мѣстности, огнеупорными глинами въ частности, и весною текущаго года онъ печатаетъ въ «Горномъ Журналѣ» статью — «О раціональномъ анализѣ глинъ».

Вообще имъ въ разное время и въ разныхъ журналахъ напечатано больше 80 разнообразныхъ статей и замѣтокъ. Къ лабораторіи Горнаго Института Кононъ Ивановичъ сохранилъ до послѣдняго времени самое теплое чувство, выразившееся, между прочимъ, въ томъ, что въ прошломъ году онъ пожелалъ собрать у себя весь личный составъ нашей лабораторіи и за ужиномъ обратился къ молодежи съ нарочно для этого случая приготовленной рѣчью, — его завѣтами нашимъ молодымъ химикамъ,—которую можно резюмировать слѣдующимъ образомъ: «Наше отечество небогато, а потому занятія теоретическими вопросами есть роскошь, которую оно не въ силахъ достаточно вознаграждать, и идущій этимъ путемъ осуждаетъ себя на тернистый путь матеріальныхъ невзгодъ, но оно съ благодарностію вознаграждаетъ всякаго, кто посвящаетъ свои знанія техническимъ приложеніямъ науки. Не всѣ могутъ и должны идти первымъ путемъ, который при отсутствіи крупнаго таланта можетъ явиться безцѣльнымъ самопожертвованіемъ; второй же путь всегда приноситъ пользу общественную и личную, а потому никогда не слѣдуетъ чуждаться промышленности, а наоборотъ, всегда ею интересоваться и стараться вносить въ нее по мѣрѣ силъ свои знанія».

Д. П. Коноваловъ, въ дополненіе къ рѣчи И. Ф. Шредера, посвящаетъ памяти К. И. Лисенко свои личныя воспоминанія.

*

Въ аудиторіи К. И. Лисенко я впервые ознакомился съ началами химіи. Но не это только вызываетъ во мнѣ желаніе посвятить его памяти нѣсколько словъ. Личныя качества К. И., свойства его ума и характера далеко неполно выражены внѣшними проявленіями его дѣятельности. Уже много лѣтъ К. И. страдалъ тягостнымъ недугомъ,— почти полной глухотой,—чрезвычайно затруднявшимъ для него общеніе и, тѣмъ болѣе, посѣщеніе засѣданій. Только небольшой кружокъ лицъ, знавшихъ К. И. въ былые годы, сохраняетъ въ памяти полныя живого и разнообразнаго интереса бесѣды съ К. И. Ясный и дѣятельный умъ К. И. сохранилъ до конца; до конца не переставалъ работать, но кругъ его дѣятельности былъ съуженъ недугомъ. Тридцать лѣтъ назадъ, когда я, будучи юнымъ студентомъ Горнаго Института, впервые увидѣлъ К. И. въ аудиторіи, передъ нами былъ худощавый, небольшого роста хилый человѣкъ, нетвердой поступью входившій въ аудиторію и тотчасъ овладѣвавшій ея вниманіемъ. Не то чтобы онъ обладалъ выдающимся даромъ слова,—нѣтъ,—но простота и ясность изложенія, живость и расносторонность ума, отзывчивость ко всему, что имѣетъ отношеніе къ наукѣ, привлекали симпатіи. Эти качества покойнаго заслужили немалую службу наукѣ. Студентъ, интересовавшійся химіей, вскорѣ становился его пріятелемъ; онъ поддерживалъ желаніе работать дальше, желаніе искать возможности широкой научной дѣятельности. Изъ аудиторіи К. И. Лисенко вышелъ рядъ лицъ съ созрѣвшимъ рѣшеніемъ посвятить себя наукѣ. Назову проф. В. Ф. Алексѣева, автора извѣстныхъ работъ надъ растворами, профессоровъ Н. С. Курнакова и И. Ф. Шредера, дѣятельныхъ членовъ нашего Общества. Всѣмъ, кто приходилъ въ близкое соприкосновеніе съ К. И. Лисенко, онъ сообщалъ живой интересъ къ наукѣ, и всѣ эти лица, какъ и я, сохранятъ о немъ благодарную память.

Памяти А. А. Курбатова и К. К. Липинскаго посвятилъ нѣсколько словъ Ф. Ф. Бейльштейнъ.

Н. А. Меншуткинъ напомнилъ о заслугахъ В. Ф. Демакова, печатавшаго труды Р. Ф.-Х. Общества.

Въ маѣ мѣсяцѣ скончался владѣлецъ типографіи Василій Өедоровичъ Демаковъ. Имя это тѣсно связано съ Химическимъ Обществомъ.

Начиная съ ноября 1868 года и до сегодня въ этой типографіи печатался Журналъ Русскаго Химическаго Общества. Бо́льшая часть русской химической литературы, вышедшей въ шестидесятыхъ и семидесятыхъ годахъ, отпечатано въ этой же типографіи, которая

нѣкоторое время представляла единственную въ Петербургѣ частную типографію, которая имѣла достаточное разнообразіе типографскихъ химическихъ знаковъ.

Память всѣхъ почившихъ почтена вставаніемъ.

Закрытой баллотировкой избраны въ члены Общества по Отдѣленію химіи Анатолій Осиповичъ Немировскій, Маркъ Петровичъ Дукельскій, Ясонъ Павловичъ Мосешвили, Александръ Николаевичъ Альмедингенъ и Александръ Димитріевичъ Богоявленскій, предложенные въ засѣданіи 10-го апрѣля 1903 г.

Предлагаются въ члены Общества по Отдѣленію химіи: Григорій Николаевичъ Гулиновъ, инженеръ-технологъ; предлагаютъ С. А. Фокинъ, А. П. Лидовъ, В. Е. Тищенко; Николай Эммануиловичъ Сумъ, лаборантъ центральной лабораторіи Министерства Финансовъ; Иванъ Ивановичъ Жуковъ, Александръ Димитріевичъ Дурдинъ, кандидаты, Владиміръ Ивановичъ Долголенко и Георгій Георгіевичъ Леженъ, инженеръ-химикъ; предлагаютъ Е. В. Биронъ, Г. Н. Антоновъ, В. Я. Курбатовъ; Карлъ Федоровичъ Кеппенъ, окончившій курсъ Политехническаго института въ Цюрихѣ; предлагаютъ А. А. Яковкинъ, В. Е. Тищенко, С. А. Толкачевъ; Михаилъ Павловичъ Скосаревскій и Владиміръ Николаевичъ Головинъ, кандидаты; предлагаютъ А. Е. Фаворскій, Н. Н. Соковнинъ, Ж. И. Іоцичъ; Сергѣй Петровичъ Гвоздовъ, кандидатъ, предлагаютъ Н. А. Меншуткинъ, Б. Н. Меншуткинъ, Д. Н. Монастырскій; Николай Ивановичъ Степановъ, горный инженеръ; предлагаютъ Н. С. Курнаковъ, И. Ф. Шредеръ, Н. И. Подкопаевъ.

На основаніи постановленія Отдѣленія химіи отъ 7-го января 1899 года избраны въ комиссіи для предложенія кандидатовъ на преміи имени А. М. Бутлерова слѣдующія лица:

Большая премія: Е. Е. Вагнеръ, Д. П. Коноваловъ, Н. С. Курнаковъ, Н. А. Меншуткинъ, А. Е. Фаворскій и кандидатами къ нимъ А. И. Горбовъ, А. М. Зайцевъ и А. А. Яковкинъ.

Малая премія: А. И. Горбовъ, Д. П. Коноваловъ, Н. С. Курнаковъ, Н. А. Меншуткинъ, А. Е. Фаворскій и кандидатами къ нимъ: Е. Е. Вагнеръ, В. Е. Тищенко и А. А. Яковкинъ.

Въ библіотеку Отдѣленія за май, іюнь, іюль и августъ поступили слѣдующія книги:

1. Бернтсенъ, А. Краткій учебникъ органической химіи. 3-е русское изданіе. Переводъ съ 8 нѣмецкаго Л. Явейна и Тилло. С.-Петербургъ. 1903 г.

2. Беручeнко-Мусіенко, К. Четвертый отчетъ Полтавскаго кружка любителей физико-математическихъ наукъ. 1901—1902. Полтава. 1903 г.

3. Валяшко, Н. Рутинъ изъ руты (Ruta graveolens L.). Харьковъ. 1903 г.

4. Гулиновъ, Г. Химическое соединеніе бѣлаго индиго съ формалдегидомъ. Харьковъ. 1903 г.

5. Дневникъ перваго Всероссійскаго съѣзда дѣятелей по практической геологіи и развѣдочному дѣлу въ С.-Петербургѣ. № 8.

6. Кальнингъ, И. Комментарій къ пятому изданію россійской фармакопеи и описаніе лѣкарственныхъ средствъ, не вошедшихъ въ фармакопею. Выпускъ 3. Москва. 1903 г.

7. Кистяковскій, В. Физико-химическія изслѣдованія. С.-Петербургъ. 1902 г.

8. Курбатовъ, В. О законѣ Трутона и другихъ константахъ, наблюдаемыхъ при температурахъ кипѣнія.

9. Кюлингъ, Отто. Объемный анализъ. Практическое руководство къ преподаванію и самообученію. Переводъ съ нѣмецкаго Д. Добросердова. Казань. 1903 г.

10. Лидовъ, А. О составѣ рудничнаго газа. Харьковъ. 1902 г.

11. Любавинъ, Н. Техническая химія. Томъ 3. Тяжелые металлы. 1 часть. Москва. 1903 г.

12. Лѣтопись на Българското книжовно дружество въ София. 3. 1901—1902.

13. Оссендовскій, А. Изслѣдованіе ископаемыхъ углей рудниковъ Уссурійскаго горно-промышленнаго Товарищества. 1903 г.

14. Отчетъ Пермскаго научно-промышленнаго музея за 1902 г. Пермь. 1903 г.

15. Тепловъ, М. Черновыя записки по узловой теоріи химическихъ соединеній. С.-Петербургъ. 1903 г.

16. Пушинъ, Н. О сплавахъ ртути. С.-Петербургъ. 1902 г.

17. Пѣтуховъ, С. Воронежская огнеупорная глина и примѣненіе ея въ промышленности. С.-Петербургъ. 1903 г.

18. Ракузинъ, М. О замѣнѣ земляныхъ ямъ для нефти и мазута желѣзными резервуарами. 1903 г.

19. Реформатскій, С. Начальный курсъ органической химіи. 6-е изданіе. Кіевъ. 1903 г.

20. Рюстъ, К. Руководство къ приготовленію химическихъ неорганическихъ препаратовъ (переводъ съ нѣмецкаго подъ редакціей Л. Явейна). С.-Петербургъ. 1903 г.

21. Хлопинъ, Г. Сборникъ работъ гигіенической лабораторіи Юрьевскаго университета. Выпуски 1-й, 2-й, 3-й. Юрьевъ. 1902 и 1903 гг.

22. Чугаевъ, Л. Изслѣдованіе въ области терпеновъ и камфоры. Москва. 1903 г.

23. Beckham, E. The fundamental theorem of Chemistry. Philadelphia Pa.

24. Haller, Albin. Les industries chimiques et pharmaceutiques. Tome 1, 2. Paris. 1903.

25. Proceedings of the Royal Society ef Edinburg. Vol. 23. Sessions 1899—1900, 1900—1901.

26. Reychler, A. Физико-химическія теоріи. Переводъ съ французскаго Ю. Залькинда и В. Ярковскаго подъ редакціей А. Яковкина. С.-Петербургъ. 1903 г.

27. Transactions of the Royal Society of Edinburg. Vol. 40. Part 1—for the session 1900—1 and Part 2—for the session 1901—2, and vol. 42. The Ben Nevis observations 1888—1892.

28. Walther Julius. Synthese von organischen Säuren, Kohlenhydraten und eiweissartigen Stoffen aus Kohlensäure. Berlin. 1903.

29. Winther, Chr. Polarimetriske Undersögelser II: Rotations dis persionen i oplösuinger. Köbenhavn. 1903.

Въ этомъ засѣданіи сдѣланы слѣдующія сообщенія:

1) Н. А. Меншуткинъ сообщаетъ, въ виду выдающагося интереса, слѣдующую выдержку изъ письма Вилліама Рамсея отъ 4-го августа 1903 года.

«Рутерфордъ и Содди доказали, что изъ солей радія постоянно выдѣляется газъ (или «эманація»). Выкачанный въ продолженіе четырехъ дней изъ раствора бромистаго радія газъ этотъ, какъ и ранѣе показалъ Бодлендеръ, оказался заключающимъ гремучій газъ; но, вмѣстѣ съ нимъ, имѣется газообразный элементъ группы аргона, самосвѣтящійся и который можетъ быть сжиженъ съ помощью жидкаго воздуха въ U-образной трубкѣ. Если бромистый радій не свѣже приготовленъ, а полученъ за нѣсколько дней до опыта, то газъ заключаетъ нѣкоторое количество гелія. Но что болѣе замѣчательно, это то, что «эманація», сжиженная въ U-образной трубкѣ (охлажденной жидкимъ воздухомъ и промытой какимъ-нибудь индифферентнымъ газомъ вродѣ кислорода, чтобы въ U-трубкѣ нисколько не было гелія), при небольшомъ нагрѣваніи можетъ быть переведена

въ Плюкерову трубку; въ спектрѣ въ этомъ случаѣ нѣтъ и слѣдовъ гелія. Черезъ нѣсколько дней, однако, начинаетъ появляться спектръ гелія; по мѣрѣ того, какъ исчезаетъ способность эманаціи свѣтиться и разряжать наэлектризованныя тѣла, спектръ гелія все усиливается, и черезъ нѣкоторое время трубка содержитъ почти одинъ гелій; въ спектрѣ имѣются 2—3 линіи, еще не опредѣленныя и не принадлежащія спектру гелія. Такимъ образомъ, бромистый радій является, повидимому, постояннымъ источникомъ «эманаціи», а эта послѣдняя непрерывно превращается въ гелій. Есть ли кромѣ гелія еще какое-нибудь вещество и, если есть, то какое—пока не знаемъ».

2) А. Е. Фаворскій сообщаетъ—«о натріевыхъ производныхъ ацетилена». Бертело, первый получившій натріевыя производныя ацетилена далъ для нихъ формулы C_2NaH и C_2Na_2. Позднѣе Форкрандъ на основаніи термохимическихъ данныхъ высказалъ, какъ вѣроятное, предположеніе, что однонатріевое производное имѣетъ двумолекулярный составъ и выразилъ его формулой $C_2Na_2.C_2H_2$ по которой вещество это представляетъ соединеніе частицы карбида натрія съ частицею ацетилена. Взглядъ Форкранда за послѣднее время категорически поддерживается Муассаномъ. Аргументы, приводимые Муассаномъ въ пользу этого взгляда, слѣдующіе: 1) при нагрѣваніи однонатріеваго производнаго въ пустотѣ происходитъ нацѣло разложеніе его на карбидъ и ацетиленъ:

$$C_2Na_2.C_2H_2 = C_2Na_2 + C_2H_2 \;;$$

2) При дѣйствіи іода въ бензольномъ растворѣ происходитъ расщепленіе частицы $C_2Na_2.C_2H_2$ на C_2Na_2 и ацетиленъ, дающій іодистое соединеніе, ближе неизслѣдованное. Важное значеніе придаетъ Муассанъ отсутствію іодистаго натрія въ продуктахъ реакціи.

Считая двумолекулярную формулу для однонатріеваго производнаго мало вѣроятною, какъ не имѣющую аналогіи, и доводы въ пользу ея мало доказательными, авторъ предложилъ студ. М. Скосаревскому заняться болѣе подробнымъ его изслѣдованіемъ.

Повторена была реакція съ іодомъ, въ продуктахъ которой найденъ іодистый натрій и триіодэтиленъ C_2HJ_3—(кристаллы съ т. пл. 160°). Образованіе этихъ продуктовъ совершенно непонятно, если принять для однонатріеваго производнаго формулу Муассана, и естественно вытекаетъ, если принять для него формулу Бертело.

$$C_2NaH + J_2 = C_2HJ + NaJ; \quad C_2HJ + J_2 = C_2HJ_3$$

Для вещества формулы Муассана реакція вѣроятнѣе всего должна бы совершаться по уравненію:

$$C_2Na_2.C_2H_2 + J_2 = C_2Na_2 + C_2H_2J_2;$$
$$C_2H_2J_2 + J_2 = C_2H_2J_4$$

Существенно важные результаты получены при дѣйствіи на однонатріевое производное угольнаго ангидрида. Послѣдній въ газообразномъ состояніи и тщательно высушенный не реагируетъ ни при обыкновенной температурѣ, ни при нагрѣваніи до 180°; въ послѣднемъ случаѣ констатировано только разложеніе натріеваго производнаго, сопровождающееся выдѣленіемъ ацетилена. Если же однонатріевое производное запаять и оставить въ теченіе продолжительнаго времени съ жидкимъ и сухимъ угольнымъ ангидридомъ при обыкновенной температурѣ, то реакція имѣетъ мѣсто, и изъ продуктовъ ея удается выдѣлить со всѣми ея характерными свойствами ацетиленмонокарбоновую кислоту съ выходомъ, достигающимъ 75% теоріи. Образованіе въ данномъ случаѣ ацетиленмонокарбоновой кислоты съ такимъ большимъ выходомъ совершенно непонятно при формулѣ Муассана; здѣсь реакція могла бы имѣть мѣсто развѣ только по уравненіямъ:

$$C_2Na_2.C_2H_2 = C_2Na_2 + C_2H_2; \quad C_2Na_2 + CO_2 = NaC \equiv C - COONa$$

и, такимъ образомъ, при теоретическомъ выходѣ только половина углерода могла бы пойти на образованіе ацетиленмонокарбоновой кислоты. При формулѣ Бертело образованіе ацетиленмонокарбоновой кислоты вполнѣ понятно:

$$CH \equiv CNa + CO_2 = CH \equiv C - COONa$$

и выходъ полученной кислоты въ количествѣ 75% разсчитанъ по этому уравненію. Что же касается разложенія однонатріеваго производнаго на карбидъ и ацетиленъ, имѣющаго мѣсто при его нагрѣваніи въ пустотѣ, то его можно поставить въ параллель съ подобными же разложеніями кислыхъ солей

$$2C_2HNa = C_2Na_2 + C_2H_2$$
$$2HKSO_4 = K_2SO_4 + H_2SO_4$$

Сопоставленіе тѣмъ болѣе естественно, что разложеніе однонатріеваго производнаго оказывается обратимымъ, такъ какъ отдѣльнымъ опытомъ показано, что карбидъ натрія, не реагирующій при обыкновенной температурѣ съ жидкой угольной кислотой, реагируетъ съ ней послѣ долговременной обработки при той же температурѣ жидкимъ ацетиленомъ и даетъ ацетиленмонокарбоновую кислоту.

3) С. А. Пржибытекъ сообщаетъ отъ имени студ. И. Апарина—«къ вопросу о кислотѣ клюквы». Имѣющіяся до сихъ поръ данныя относительно природы кислоты клюквы (Oxycoccus palustris L.) противорѣчивы: по Шееле это лимонная кислота, по Штолле — гліоксиловая.

Авторъ, изслѣдовавъ подробно кислоту, выдѣленную имъ изъ зрѣлыхъ ягодъ клюквы, пришелъ къ выводу, что кислота эта лимонная и другихъ кислотъ въ клюквѣ не имѣется.

4) Студ. А. И. Луньякъ сообщаетъ—«о продуктахъ конденсаціи алдегидовъ жирнаго ряда съ феноломъ». Примѣняя водный растворъ хлористаго водорода, какъ это дѣлалось проф. А. П. Діанинымъ при конденсаціи кетоновъ съ феноломъ, намъ удалось найти способъ, обезпечивающій, какъ чистоту продукта, такъ и хорошій выходъ. На 1 частицу уксуснаго алдегида берется 4 частицы фенола, т. е. вдвое болѣе, чѣмъ того требуетъ теорія. Соляной кислоты требуется минимальное количество, и реакція протекаетъ при обыкновенной температурѣ. При указанныхъ условіяхъ образуется кристаллическая масса. Кристаллы прекрасно кристаллизуются въ видѣ иголъ изъ насыщеннаго раствора фенола. Темпер. пл. 106°. На основаніи потери вѣса при сушеніи и анализа это соединеніе соотвѣтствуетъ формулѣ $C_2H_4(C_6H_4OH)_2 . C_6H_5OH$. При обработкѣ водянымъ паромъ или при сушеніи вещество это теряетъ фенолъ и въ остаткѣ получается дифеноилэтанъ.

Дифеноилэтанъ, очищенный перекристаллизаціею изъ горячей воды, представляется въ видѣ пластинчатыхъ кристалловъ съ темп. плавл. 122,9°. Растворимъ легко въ водныхъ щелочахъ, спиртѣ, эфирѣ и горячей водѣ. На основаніи анализа веществу слѣдуетъ дать формулу $C_2H_4(C_6H_4OH)_2$. Вещество по своимъ свойствамъ, а равно по свойствамъ своего бензоилпроизводнаго, идентично съ дифеноилэтаномъ, полученнымъ Фабиньи дѣйствіемъ четыреххлористаго олова [1]).

Дибензоилпроизводное дифеноилэтана получено дѣйствіемъ хлористаго бензоила. Оно представляетъ изъ себя кристаллы съ темп. пл. 150,4°.

Диметиловый эфиръ дифеноилэтана полученъ дѣйствіемъ на дифеноилэтанъ іодистаго метила въ присутствіи ѣдкаго кали. Вещество представляетъ изъ себя кристаллы съ темп. пл. 59,4°. При 352°—354° кипитъ и перегоняется безъ разложенія.

---

[1]) B. B. 11, 283.

Съ цѣлью выяснить строеніе дифеноилэтана, диметиловый эфиръ его былъ окисленъ хромовымъ ангидридомъ въ растворѣ уксусной кислоты. При этомъ были получены диметиловый эфиръ парадиоксибензофенона и анисовая кислота, изъ чего слѣдуетъ, что дифеноилэтанъ принадлежитъ къ пара-ряду, при чемъ промежуточнымъ продуктомъ окисленія является диметиловый эфиръ парадиоксибензофенона. При окисленіи его въ тѣхъ же условіяхъ была получена анисовая кислота.

Аналогичнымъ образомъ былъ полученъ и продуктъ конденсаціи энантоваго алдегида съ феноломъ $C_7H_{14}(C_6H_4OH)_2$. Кристаллы съ темп. пл. 101°—103°.

Изслѣдованіе продолжается.

Е. В. Биронъ сообщаетъ:

5) Отъ имени М. Г. Центнершвера—«критическая температура растворовъ». Цѣль работы состояла въ экспериментальномъ изслѣдованіи вліянія трудно летучихъ веществъ на критическую температуру растворителя. Опыты показали:

1) что названныя вещества весьма сильно повышаютъ критическую температуру растворителя (согласно съ данными Книтша, а также Пикте и Альтшуля).

2) что повышеніе критической температуры пропорціонально концентраціи растворенннаго вещества;

3) что «молекулярное повышеніе» критической температуры не зависитъ отъ природы растворенннаго вещества;

4) что «молекулярное повышеніе» больше въ томъ растворителѣ, который обладаетъ бо́льшимъ молекулярнымъ вѣсомъ;

5) что критическая температура раствора тѣмъ ниже, чѣмъ больше степень наполненія трубки; указано на отличіе въ этомъ отношеніи растворовъ и чистыхъ веществъ.

6) Отъ имени М. Г. Центнершвера и И. С. Телетова—«вліяніе температуры на растворимость нѣкоторыхъ веществъ въ SO_2». Изслѣдована растворимость антрацена, антрахинона и гидрохинона въ сѣрнистомъ ангидридѣ до критической точки растворителя и выше. Оказалось, что кривая растворимости не пересѣкаетъ въ этихъ случаяхъ критической кривой. Для антрахинона изучено кромѣ того вліяніе степени наполненія на «среднюю» растворимость. Описаны явленія, обнаруживающіяся при нагрѣваніи трубокъ съ избыткомъ растворяющагося вещества; указанъ методъ опредѣленія растворимости трудно летучихъ веществъ въ насыщенномъ парѣ и въ жидкости подъ давленіемъ насыщеннаго пара.

С. А. Толкачевъ сообщаетъ:

7) Отъ имени П. В. Зубова — «опредѣленіе теплотъ горѣнія нѣкоторыхъ спиртовъ жирнаго ряда и одного оксима». Сопоставляя величины, найденныя для теплотъ горѣнія соединеній жирнаго ряда съ величинами для теплотъ горѣнія соединеній циклическихъ, имѣющихъ одинаковый съ первыми молекулярный вѣсъ, авторъ приходитъ къ заключенію, что теплоты горѣнія тѣлъ жирнаго ряда, хотя и мало отличаются отъ теплотъ горѣнія соотвѣтствующихъ имъ соединеній циклическихъ, тѣмъ не менѣе повидимому представляютъ величины нѣсколько большія, чѣмъ послѣднія. Отсюда онъ заключаетъ, что соединенія съ разомкнутой цѣпью обладаютъ нѣсколько большимъ запасомъ энергіи, чѣмъ соотвѣтствующія имъ тѣла, имѣющія замкнутую группировку атомовъ.

8) Отъ имени Н. Д. Аверкіева — «о раствореніи металлическаго золота въ соляной кислотѣ въ присутствіи нѣкоторыхъ органическихъ веществъ». Авторомъ было наблюдено, что при дѣйствіи соляной кислоты на металлическое золото въ присутствіи формалдегида, триоксиметилена, метиловаго, этиловаго и амиловаго алкоголей, а также фенола, хлороформа и нѣкоторыхъ другихъ органическихъ веществъ, наступаетъ раствореніе золота. Полученные такимъ образомъ растворы, будучи выпарены, высушены и прокалены, даютъ въ остаткѣ металлическое золото.

Подробное изслѣдованіе этихъ наблюденій будетъ представлено въ непродолжительномъ времени.

Цѣль этой замѣтки оставить за собой право по возможности въ подробномъ изслѣдованіи затронутыхъ вопросовъ.

9) Отъ имени П. Г. Меликова — «замѣтка объ амидооксимасляной кислотѣ».

Въ послѣднемъ протоколѣ Русскаго Химическаго Журнала (№ 4) появилась замѣтка И. В. Егорова, въ которой авторъ указываетъ, что имъ получена амидооксимасляная кислота.

Въ виду этого я считаю нужнымъ дополнить прежнее мое изслѣдованіе нѣкоторыми новыми данными, которыя касаются свойствъ амидооксикислоты, полученной мною изъ β-метилглицидной кислоты дѣйствіемъ на нее амміака [1]).

Амидооксимасляная кислота изъ β-метилглицидной кристаллизуется въ ромбической системѣ въ видѣ призмъ, заключаетъ одну частицу кристаллизаціонной воды, которую теряетъ при 100°.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 16, 525.

Анализъ амидооксикислоты съ кристаллизаціонной водой далъ слѣдующіе результаты:

Взято 0,196 гр. вещества.
Получено: CO_2—0,2531 гр.; H_2O—0,145 гр.

Получено	Вычислено для $C_4H_9NO_3$
C—35,21%	C—35,04%
H— 8,22%	H— 8,04%

Опредѣленіе азота дало слѣдующіе результаты:

Взято 0,1764 гр. вещества.
Получено 16,2 к. с. азота при 755 мм. и 21°.

Получено	Вычислено
N—10,3%	N—10,2%

Растворимость этой кислоты въ водѣ:

При температурѣ	15°—1	часть	требуетъ	25	частей	воды
»	20°—1	»	»	20	»	»
»	23°—1	»	»	18	»	»

я считаю нужнымъ обратить вниманіе на послѣднее число въ виду того, что въ вышеназванной моей статьѣ, помѣщенной на страницахъ этого журнала [1]), вкралась опечатка: вмѣсто 18 напечатано 8,1.

10) Отъ имени И. В. Егорова—«о дѣйствіи N_2O_4 на аллилуксусную кислоту и пропилиденуксусную кислоту». При дѣйствіи азотноватой окиси на аллилуксусную кислоту получился продуктъ, представляющій изъ себя смѣсь $C_5H_8O_2(NO_2)_2$, $C_5H_8O_2NO_2OH$ и $C_5H_8O_2NO_2ONO$. При возстановленіи продукта присоединенія получена γ-δ-диамидовалеріановая кислота. При дѣйствіи азотноватой окиси на пропилиденуксусную кислоту полученъ продуктъ, состоящій изъ $C_5H_8O_2NO_2ONO$ и $C_5H_8O_2NO_2OH$; при его возстановленіи получена амидооксивалеріановая кислота.

11) Отъ имени И. В. Егорова — «о дѣйствіи N_2O_4 на олеиновую кислоту». При дѣйствіи N_2O_4 на олеиновую кислоту получено кристаллическое соединеніе $C_{18}H_{34}O_2NO_2ONO$ и жидкое $C_{18}H_{34}O_2NO_2OH$. При ихъ возстановленіи получена амидооксистеариновая кислота.

Выводы изъ работы о дѣйствіи N_2O_4 на кислоты ряда $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. При дѣйствіи N_2O_4 на кислоты ряда $C_nH_{2n-2}O_2$ получаются въ качествѣ первыхъ продуктовъ вещества состава $C_nH_{2n-2}O_2(ONO)(NO_2)$;

---

[1]) l. c.

въ случаяхъ, когда двойная связь находится далеко отъ карбоксила, и имѣется въ частицѣ група $CH_2{=}C<$, возможно образованіе нѣкотораго количества веществъ состава $C_nH_{2n-2}O_2(NO_2)_2$.

2. Дѣйствіе азотноватой окиси на эфиры и глицериды кислотъ $C_nH_{2n-2}O_2$ одинаково съ дѣйствіемъ на свободныя кислоты.

3. При стояніи въ воздухѣ, вѣроятно, въ зависимости отъ присутствія влаги соединенія $C_nH_{2n-2}O_2ONONO_2$ переходятъ въ $C_nH_{2n-2}O_2OHNO_2$.

4. Порядокъ присоединенія къ кислотамъ $C_nH_{2n-2}O_2$ группъ ONO и NO_2 одинаковъ съ присоединеніемъ къ тѣмъ же кислотамъ іодистаго водорода; при этомъ на мѣсто, занимаемое іодомъ, помѣщается NO_2, и на мѣсто водорода ONO.

5. Саморазложеніе продуктовъ присоединенія азотноватой окиси къ непредѣльнымъ кислотамъ $C_nH_{2n-2}O_2$ можетъ служить средствомъ для сужденія о мѣстѣ двойной связи въ кислотахъ, подвергаемыхъ реакціи.

6. Хотя продуктъ дѣйствія азотноватой окиси на изокротоновую кислоту одинаковъ съ продуктомъ, получаемымъ при тѣхъ же условіяхъ изъ кротоновой кислоты, а продуктъ изъ олеиновой одинаковъ съ продуктомъ изъ элайдиновой, но послѣдовательность отдѣльныхъ стадій реакціи въ томъ и другомъ случаѣ различна.

7. Превращеніе олеиновой кислоты въ элайдиновую требуетъ нѣкотораго минимума азотноватой окиси и идетъ всегда вмѣстѣ съ образованіемъ продуктовъ присоединенія.

12) Отъ имени И. И. Егорова—«о мѣстѣ двойной связи въ частицѣ олеиновой кислоты». Примѣнивъ разложеніе соединенія $C_{11}H_{34}O_2NO_2ONO$ для опредѣленія мѣста двойной связи въ олеиновой кислотѣ, именно нагрѣвъ вышеуказанное соединеніе съ дымящей соляной кислотой при 120°, авторъ получилъ только 2 кислоты: пеларгоновую $C_9H_{18}O_2$ и азелаиновую $C_9H_{16}O_4$.

Такимъ образомъ, мнѣніе Е. Е. Вагнера, что двойная связь въ олеиновой кислотѣ находится между 9 и 10 атомами углерода, получило новое подтвержденіе.

Методъ расщепленія продуктовъ присоединенія имѣется въ виду примѣнить для опредѣленія мѣста двойной связи въ нѣкоторыхъ высшихъ кислотахъ и соединеніяхъ другихъ классовъ.

13) Отъ имени С. А. Фокина — «растенія, содержащія въ своихъ сѣменахъ ферментъ, расщепляющій жиры на глицеринъ и жирныя кислоты». Авторъ изслѣдовалъ способность сѣмянъ нѣкоторыхъ растеній расщеплять жиры на глицеринъ и жирныя кис-

лоты. Изъ изслѣдованыхъ 16 растеній сѣмена шести оказались обладающими этой способностью. Лучше всего дѣло идетъ съ сѣменами чистотѣла, съ которыми выходъ кислотъ доходитъ до $96^0/_0$.

14) Отъ имени Г. Деккера и Б. А. Солонины—«о строеніи нитрозокрасокъ тимола».

15) Отъ имени В. В. Вормса—«объ альбуминахъ бѣлка грачиныхъ яицъ». Результаты изслѣдованія бѣлка грачиныхъ яицъ на основаніи изложенныхъ въ предыдущемъ и настоящемъ сообщеніяхъ данныхъ могутъ быть вкратцѣ резюмированы слѣдующимъ образомъ:

1. Бѣлокъ грачиныхъ яицъ состоитъ: *а*) изъ бѣлковаго вещества, нерастворимаго въ $^1/_2$ насыщ. растворѣ сѣрнокислаго аммонія (это вещество пока не изучено): *в*) изъ бѣлковаго вещества, легко растворяющагося въ $^1/_2$ нас. сѣрнокисломъ аммоніи. Количество этого вещества значительно больше количества перваго.

2. Растворимое бѣлковое вещество состоитъ изъ трехъ альбуминовъ, изъ которыхъ одинъ выдѣляется изъ раствора, содержащаго сѣрнокислый аммоній, въ безцвѣтныхъ кристаллахъ, тогда какъ другіе два—въ болѣе или менѣе окрашенныхъ аморфныхъ осадкахъ.

3. Константа «*A*» всѣхъ трехъ альбуминовъ различна, какъ въ $2^0/_0$ растворѣ $(NH_4)_2SO_4$, такъ и въ $0{,}1^0/_0$ растворѣ HCl до и послѣ нагрѣванія.

4. Всѣ три альбумина имѣютъ различный составъ.

5. Возможно, что одинъ изъ нихъ (корвинъ) представляетъ сложное бѣлковое тѣло, расщепляющееся уже при нагрѣваніи въ водномъ растворѣ.

16) Отъ имени А. М. Оссендовскаго — «объ экстрактѣ изъ цвѣтовъ ириса, какъ о чувствительномъ индикаторѣ». Авторъ нашелъ, что экстрактъ изъ цвѣтовъ японскаго ириса (Iris Kaempheri Hors.) можетъ быть съ успѣхомъ примѣненъ, какъ индикаторъ, при титрованіи.

О строеніи нитрозокрасокъ тимола.

Германа Деккера и Бориса Солонины.

I. Историческій очеркъ.

Образованіе изъ феноловъ красокъ дѣйствіемъ азотистой кислоты уже давно извѣстно подъ названіемъ Либермановской реакціи. Впервые эту реакцію описалъ Лексъ [1]) [1870]; именно, онъ наблюдалъ, что при дѣйствіи азотистой кислоты на подкисленный водный растворъ фенола образуется сначала темно-бурая краска, которая при возстановленіи въ растворѣ NaOH обезцвѣчивается, затѣмъ при окисленіи даетъ голубой щелочной растворъ, который съ кислотами, даже угольной, образуетъ красную краску. Щелочной голубой и кислый красный растворы при возстановленіи обезцвѣчиваются, но тотчасъ же съ кислородомъ воздуха даютъ обратно соотвѣтствующія краски. Рядомъ съ этимъ Лексъ наблюдалъ образованіе этихъ же красокъ при совмѣстномъ окисленіи феноловъ съ *п*-амидофенолами. Либерманъ [2]) [1874] уже послѣ наблюдалъ образованіе бурой, затѣмъ зеленой и, наконецъ, синей краски при дѣйствіи азотистой кислоты на растворъ фенола въ концентрированной сѣрной кислотѣ. При осторожномъ вливаніи этого синяго раствора въ большое количество холодной воды онъ получилъ красную краску въ видѣ мути, которая давала съ NaOH голубой растворъ Лекса.

Въ 1874 году Байеръ и Каро [3]) нашли, по поводу своей работы съ нитрозодиметиланилиномъ, что эти же краски образуются при дѣйствіи нитрозофенола на фенолъ. Изъ этого факта они вывели, что нитрозокраски, полученныя Либерманомъ, имѣютъ слѣдующее строеніе: $OH\langle\quad\rangle - \underset{\displaystyle OH}{\overset{}{N}} - \langle\quad\rangle - OH$. Какъ видно, эта формула отличается отъ индофенола только одной молекулой воды [4]).

---

[1]) Berl. Ber. 3, 457.

[2]) Berl. Ber. 7, 247.

[3]) Berl. Ber. 7, 966.

[4]) Къ номенклатурѣ. Существуютъ двѣ номенклатуры: Мёлау [Ber. Ber. 16, 2845 [*1883*] и Кёхлина и Витта [Friedländer. Fortschritte der Theer-

Либерманъ [1]) [1874] не соглашается съ воззрѣніями Байера и Каро и на основаніи своихъ анализовъ красокъ изъ тимола и фенола, которыя онъ, между прочимъ, не получилъ въ кристаллическомъ видѣ, даетъ имъ болѣе сложную формулу; именно, онъ полагаетъ, что въ молекулѣ краски находится три бензольныхъ (тимольныхъ) ядра.

Съ этихъ поръ вопросъ о нитрозокраскахъ, получаемыхъ дѣйствіемъ азотистой кислоты на монофенолы, оставался въ этомъ положеніи и никакихъ новыхъ экспериментальныхъ данныхъ не было добыто. Работы же Бруннера [2]) [1888] и Кремера [3]) [1884], приготовившихъ также тимоловыя и феноловыя нитрозокраски, нисколько не способствовали разъясненію ихъ строенія.

Между тѣмъ, независимо отъ этого вопроса, изученіе хинонфенолимидовъ за время, отдѣляющее насъ отъ работъ Либермана и Бруннера, значительно подвинулось впередъ.

Гиршъ [4]) [1880] исходя изъ хинонхлоримида и фенола дѣйствіемъ KOH получилъ краску хинонфенолимидъ (индофенолъ)

$$O=\langle\quad\rangle=NCl+H\langle\quad\rangle OH+KOH=$$

$$=O=\langle\quad\rangle N-\langle\quad\rangle-OH+KCl+H_2O\ ,$$

---

fabrikation *1878—1888* стр. 281]. Согласно Мёлау индофеноломъ называется хинонфенолимидъ $OH-\langle\quad\rangle N=\langle\quad\rangle=O$, инданиломъ же хинонаминимидъ $NH_2-\langle\quad\rangle-N=\langle\quad\rangle=O$; по Витту же хинонаминимидъ называется индофеноломъ. Мы будемъ придерживаться номенклатуры Мёлау. Конечно, симметрическія производныя фенола, какъ напр. $O=\langle T\rangle=N-\langle T\rangle-OH$ слѣдовало бы назвать индотимоломъ, но такъ какъ это названіе дано уже Байракомъ [Bl. [3] 7, 97 *1892*] соединенію $(CH_3)_2=N-\langle\quad\rangle-N=\langle T\rangle=O$, то мы называемъ дитимольное производное его раціональнымъ названіемъ тимохинонтимолимидомъ. Радикалъ $\overset{1}{(C_6H_3)}\overset{2}{(CH_3)}\overset{5}{(C_3H_7)}\overset{4}{(OH)}$, мы называемъ «*п*-тимолил».

Группу $\langle\quad\rangle$ (с CH_3 вверху и $CH(CH_3)_2$ внизу) —N въ нѣкоторыхъ формулахъ для краткости обозначаемъ

черезъ начертаніе $\langle T\rangle-N$.

[1]) Berl. Ber. **7**, 1098.

[2]) Berl. Ber. **21**, 250.

[3]) Berl. Ber. **17**, 1878.

[4]) Berl. Ber. **13**, 1909.

которая давала либермановскую реакцію, но и ему не удалось выдѣлить это соединеніе въ чистомъ видѣ,

Мёлау [1]) [1883], которому мы обязаны основательнымъ изслѣдованіемъ индофеноловъ, впервые удалось изолировать въ чистомъ видѣ одно производное хинонфенолимида, а именно

Br
HO—⟨ ⟩—N=⟨ ⟩=O.
Br

До сихъ поръ это соединеніе оставалось единственнымъ анализированнымъ индофеноломъ. Мёлау получилъ свое соединеніе двоякимъ путемъ: во 1-хъ, дѣйствіемъ KOH на фенолъ и дибромхинонхлоримидъ и во 2-хъ совмѣстнымъ окисленіемъ дибром-*п*-амидофенола съ феноломъ. Красочная реакція, отвѣчающая послѣднему способу образованія индофеноловъ, была весьма вѣрно наблюдаема уже и Лексомъ [2]) [1870], но при тогдашнемъ положеніи знанія объ индофенолахъ и индаминахъ, онъ, конечно, не могъ объяснить эту реакцію формулами.

Наконецъ Нѣцкій [3]) [1891] изслѣдовалъ двѣ краски, образующіяся при дѣйствіи азотистой кислоты на резорцинъ, и нашелъ что онѣ отвѣчаютъ слѣдующему начертанію:

N — OH — O — O
резоруфинъ

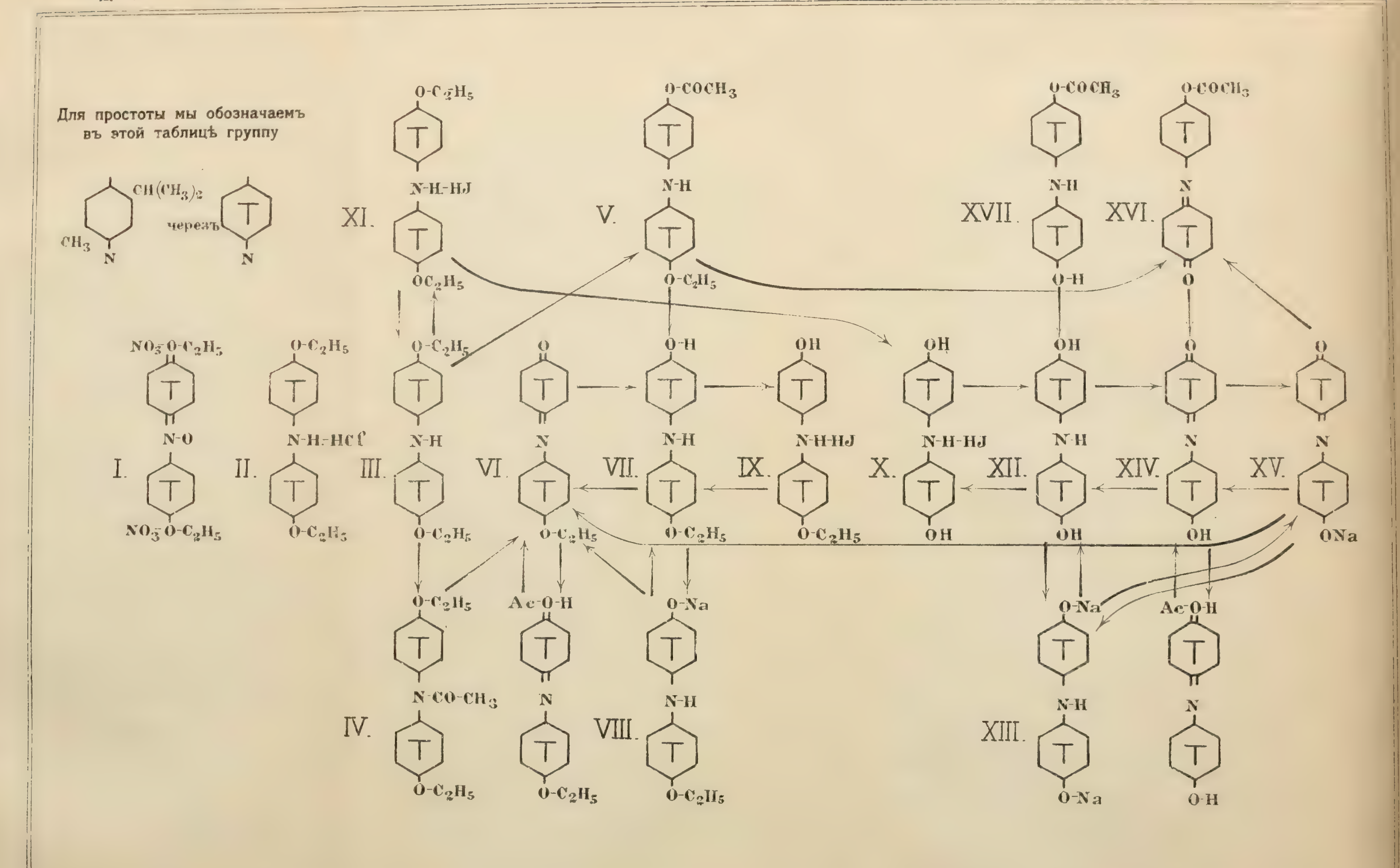
O — N — OH — O — O
резазуринъ

Это наблюденіе говоритъ въ пользу того, что въ первой фазѣ продуктомъ реакціи являются индофенолы

N — OH — OH — O

O — N — OH — OH — O,

[1]) Berl. Ber. 16, 2843.
[2]) Berl. Ber. 3, 457.
[3]) Berl. Ber. 24, 3366; 22, 3020 [*1889*].



Автолит Ф. Кремера. Спб

Для простоты мы обозначаемъ въ этой таблицѣ группу

ıемера, Спб

которые во второй фазѣ, выдѣляя воду, замыкаются съ образованіемъ оксазоніевой краски.

Относительно же простыхъ нитрозокрасокъ до сихъ поръ не было доказано экспериментальнымъ путемъ, что эти краски суть простѣйшіе индофенолы, и этому предположенію [1]) противорѣчили опытныя данныя Либермана [2]) и Бруннера [3]), утверждающія, что составъ ихъ болѣе сложный.

Намъ удалось установить переходъ отъ хорошо кристаллизующихся сложныхъ производныхъ тимолиламина къ тимохинонтимолимиду, получить послѣдній въ чистомъ и кристаллическомъ видѣ изъ сырого продукта, приготовленнаго по способу Либермана, и наконецъ, перевести эту нитрозотимоловую краску въ этиловый эфиръ, тождественный съ полученнымъ другимъ способомъ, и тѣмъ окончательно установить, что т. н. Либермановскія нитрозокраски дѣйствительно ничто иное, какъ индофенолы или хинонфенолимиды.

II. Часть общая.

Въ приложенной таблицѣ V изображены соединенія, съ которыми мы встрѣчались во время работы, и этотъ очеркъ содержитъ сноски на таблицу, объясняя послѣдовательный переходъ веществъ другъ въ друга.

При изученіи дѣйствія азотной кислоты на этиловый эфиръ тимола Керманомъ и Мессингеромъ [4]) было получено кристаллическое вещество, изслѣдованіе котораго было любезно предоставлено намъ. Какъ изложено въ спеціальной части, вещество Кермана имѣетъ составъ $C_{24}H_{35}N_3O_9$ и строеніе его лучше всего изображаетъ формула I [5]). Возстановляя это соединеніе солянокислымъ растворомъ $SnCl_2$ получаемъ HCl-соль диэтиловаго эфира дитимолиламина [6]) (II), причемъ мы замѣчаемъ, что выдѣляются двѣ молекулы азотной кислоты и на возстановленіе синей оксоніевой соли идетъ четыре атома водорода. Изъ спиртоваго же раствора HCl-соли получается свободный аминъ (III) при прибавленіи эквивалентнаго количества уксуснонатріевой соли.

[1]) Nietzki, Handbuch 4 Aufl 211.

[2]) Berl. Ber. 7, 1098 [*1874*].

[3]) Berl. Ber. 21, 250 [*1888*].

[4]) Berl. Ber. 34. 1626 [*1901*].

[5]) Для краткости мы будемъ называть его впередъ «синей оксоніевой солью».

[6]) Радикалъ $\overset{1.}{C_6H_3}(\overset{2.}{CH_3})(\overset{5.}{C_3H_7})(\overset{4.}{OH})$ мы называемъ «*n*-тимолил».

*

Дѣйствуя уксуснымъ ангидридомъ на аминъ (III), мы получили два ацетильныхъ производныхъ. Первое—замѣщеніемъ водорода, стоящаго у азота, диэтиловый эфиръ дитимолил *N* ацетиламина (IV), второе—замѣщеніемъ этильной группы—ацетильной, ацетил-*п*-тимолилэтилтимолиламинъ (V).

На холоду спиртовый растворъ амина (III), окисляясь хлорнымъ желѣзомъ, даетъ красный растворъ этиловаго эфира тимохинонтимолимида (VI), причемъ выдѣляется молекула спирта. Та же реакція, но съ отщепленіемъ ацетильной группы, протекаетъ при окисленіи хлорнымъ желѣзомъ ацетильнаго производного IV⟶VI.

При возстановленіи краснаго этиловаго эфира тимохинонтимолимида образуется его лейкосоединеніе (VI)⟶(VII), этиловый эфиръ дитимолиламина, который съ NaOH даетъ растворимую въ водѣ безцвѣтную натріевую соль VII⟶(VIII). Какъ лейкосоединеніе, такъ и его натріевая соль, быстро окисляясь уже кислородомъ воздуха, даютъ обратно красный эфиръ хинона VII⟶(VI)⟵VIII, нерастворимый въ водѣ и щелочахъ.

Тоже лейкосоединеніе краснаго хинона (VII), а затѣмъ его соль (VIII) образуется омыленіемъ съ щелочами изъ ацетильнаго производнаго V.

При прибавленіи іодистоводородной кислоты къ красному раствору хинона (VI) сначала образуется его лейкосоединеніе (VII), а затѣмъ съ избыткомъ кислоты выпадаетъ кристаллическая іодистоводородная соль этиловаго эфира дитимолиламина (IX), которая при продолжительномъ кипяченіи съ насыщенной на холоду іодистоводородной кислотой, выдѣляя количественно C_2H_5 въ видѣ C_2H_5J, даетъ іодистоводородную соль дитимолиламина (X) въ видѣ кристаллическаго порошка, плохо растворимаго въ крѣпкой HJ кислотѣ.

При кипяченіи HJ-соли диэтиловаго эфира дитимолиламина (XI) съ выдѣленіемъ двухъ группъ C_2H_5 получается та же HJ соль дитимолиламина (X). Спиртовый растворъ HJ соли дитимолиламина (X) съ NaOH даетъ сначала лейкосоединеніе (XII), а затѣмъ съ избыткомъ NaOH его щелочную соль (XIII). Кислый растворъ лейкосоединенія (X), окисляясь на воздухѣ, даетъ тимохинонтимолимидъ краснаго цвѣта (XIV); натріевая же соль (XIII), окисляясь еще быстрѣе на воздухѣ, образуетъ голубой растворъ щелочной соли (XV) тимохинонтимолимида.

Какъ кислый XIV, такъ и щелочный (XV) растворы тимохинонтимолимида, легко возстановляясь, даютъ обратно лейкосоединенія (XII и XIII).

При окисленіи спиртоваго раствора *п*-ацетилтимолил-*п*-этилтимолиламина (V) хлорнымъ желѣзомъ образуется съ отщепленіемъ молекулы спирта ацетил-*п*-тимохинонтимолимидъ кирпично красснаго цвѣта (XVI), который намъ до сихъ поръ не удалось получить въ кристаллическомъ видѣ; при возстановленіи онъ даетъ лейкосоединеніе (XVII), легко окисляющееся кислородомъ воздуха обратно въ XVI.

Омыленіемъ щелочью ацетильное производное XVI образуетъ голубой щелочной растворъ тимохинонтимолимида XIV.

Нами, кромѣ того, была получена изъ тимола дѣйствіемъ азотистой кислоты по рецепту Либермана [1]) краска, которая какъ по реакціямъ, такъ и по даннымъ анализа оказалась *п*-тимохинонтимолимидомъ (XIV); этилируя его щелочную голубую соль (XV) диэтилсуфатомъ, мы получили этиловый эфиръ тимохинонтимолимида (VI); ацетилируя же хлористымъ ацетиломъ,—ацетил-*п*-тимохинонтимолимидъ (XVI).

Этими переходами устанавливается строеніе Либермановской нитрозокраски изъ тимола, какъ тимохинонтимолимида, т. е. индофенола тимоловаго ряда.

По аналогіи, и простыя нитрозокраски изъ фенола, *о*-крезола и т. д. должны имѣть строеніе индофеноловъ, такъ какъ онѣ во всѣхъ своихъ реакціяхъ вполнѣ соотвѣтствуютъ этимъ соединеніямъ. Мёлау [2]) приготовилъ ихъ сперва совмѣстнымъ окисленіемъ фенола съ *п*-амидофеноломъ и убѣдился, что онѣ настолько легко измѣняются, что ихъ не удается получить въ достаточно чистомъ видѣ для анализа. Этимъ и объясняется, почему строеніе нитрозокрасокъ, открытыхъ болѣе четверти столѣтія тому назадъ, еще не было окончательно установлено. Болѣе высокій молекулярный вѣсъ и способность хорошо кристаллизоваться, присущіе производнымъ тимола, какъ разъ только допускаютъ аналитическую обработку этого матеріала.

Слѣдуетъ считать доказаннымъ, что такъ называемая Либермановская реакція сводится къ слѣдующему: въ растворѣ сѣрной кислоты фенолы въ присутствіи азотистой кислоты, растворяясь съ синей окраской, даютъ сѣрнокислую соль хинонфенолимида (индофенола)

---

[1]) Berl. Ber. 7. 1100. [*1874*].

[2]) Berl. Ber. 16. 2843 [*1883*]. 18. 2912 [*1885*].

$$HO\langle\ \ \rangle + HNO_2 = O{=}\langle\ \ \rangle{=}N{-}OH + H_2O$$

фенолъ нитрозофенолъ

$$O{=}\langle\ \ \rangle{=}N{-}\boxed{OH + H}\langle\ \ \rangle OH =$$

нитрозофенолъ фенолъ

$$= O{=}\langle\ \ \rangle{=}N{-}\langle\ \ \rangle{-}OH$$

индофенолъ

При прибавленіи воды получается красная или фіолетовая краска отъ выдѣлившагося свободнаго индофенола. Съ ѣдкой щелочью образуется голубая краска отъ щелочной соли индофенола. При возстановленіи красной и голубой красокъ получаются производныя *п*-диоксидифениламина, которыя, окисляясь, даютъ обратно соотвѣтственныя краски.

Поэтому будетъ правильнѣе называть впередъ красочныя реакціи между феноломъ и азотистой кислотой индофенольными реакціями или хинонфенолимидными, если онѣ даютъ всѣ три перехода окраски—въ сѣрной кислотѣ, въ водѣ и щелочахъ; тѣмъ болѣе, что, какъ уже указано, эта реакція отчасти найдена Лексомъ [1]) и онъ уже совершенно правильно считалъ, что получаемыя при этомъ соединенія тождественны съ соединеніями, образующимися при совмѣстномъ окисленіи феноловъ съ амидофенолами, т. е. съ индофенолами. Такъ что собственно Лексъ, разработывая эту реакцію въ водныхъ растворахъ, былъ ближе къ истинѣ, чѣмъ позднѣйшіе изслѣдователи.

III. Дѣйствіе красной азотной кислоты на этиловый эфиръ тимола.

Этиловый эфиръ тимола 1. $C_2H_5O2.C_3H_75.CH_3.C_6H_3$ получался слѣдующимъ образомъ: Въ 100 куб. с. $98^0/_0$ этиловаго спирта вносятъ маленькими порціями при охлажденіи 8 гр. металлическаго натрія, нагрѣваютъ до полнаго растворенія и затѣмъ прибавляютъ 50 гр. тимола. Когда весь тимолъ растворится, то приливаютъ понемногу 55 гр. C_2H_5J, даютъ постоять часъ и нагрѣваютъ на водяной банѣ съ обратнымъ холодильникомъ до исчезновенія щелочной реакціи, т. е. около 5—6 часовъ. Отгоняютъ на водяной банѣ спиртъ и приливаютъ столько воды, чтобы только растворился образовавшійся NaJ; верхній слой, содержащій эфиръ тимола, промываютъ слабымъ растворомъ NaOH до тѣхъ поръ, пока

---

[1]) Berl. Ber. 3. 457. [*1870*].

промывныя воды даютъ съ HCl муть отъ выдѣляющагося тимола, не вошедшаго въ реакцію; затѣмъ промываютъ водой до исчезновенія щелочной реакціи и сушатъ на песчанной банѣ около 2—3 часовъ при 140°—145°. Полученный эфиръ фильтруютъ и перегоняютъ. Перегонъ собирался въ предѣлахъ 224°—228° [1]).

Къ 6 гр. этиловаго эфира тимола, растворенныхъ въ 24 гр. ледяной уксусной кислоты, охлажденной льдомъ, приливаютъ небольшими порціями минутъ черезъ 10—15 5 гр. азотной кислоты уд. в. 1,47, содержащей большое количество окисловъ азота, растворенныхъ въ 25 гр. ледяной уксусной кислоты, также охлажденной льдомъ. Первыя порціи азотной кислоты окрашиваютъ растворъ этиловаго эфира въ свѣтло-сине-зеленый цвѣтъ, который при взбалтываніи быстро исчезаетъ, переходя въ слабо желтый, при дальнѣйшемъ же прибавленіи раствора азотной кислоты сине-зеленый цвѣтъ не исчезаетъ, а темнѣетъ и подъ конецъ становится темно-синимъ. Когда весь растворъ азотной кислоты прилитъ, даютъ смѣси стоять на льду часа три-четыре, причемъ выдѣляются сравнительно большіе пластинчатые кристаллики съ мѣднымъ блескомъ. Если же послѣ приливанія раствора азотной кислоты смѣсь время отъ времени взбалтывать, то выдѣляются очень мелкіе кристаллики. Ихъ отфильтровываютъ, промываютъ небольшимъ количествомъ охлажденной ледяной уксусной кислоты и затѣмъ эфиромъ, перегнаннымъ надъ металлическимъ натріемъ. Получается обыкновенно около 3 гр. вещества, что составляетъ 35% теоретическаго выхода.

Если брать бо́льшія количества этиловаго эфира тимола и азотной кислоты, то получаются всегда меньшіе выходы. Для полученія этихъ кристалловъ былъ сдѣланъ рядъ опытовъ, причемъ варіировались какъ количество азотной и уксусной кислотъ, такъ и промежутки времени, черезъ которые приливался растворъ азотной кислоты, въ надеждѣ получить лучшіе выходы, однако—безуспѣшно.

Было подмѣчено, что при частомъ приливаніи раствора азотной кислоты даже въ томъ случаѣ, когда жидкость не разогрѣвалась, нерѣдко при продолжительномъ стояніи, и даже при взбалтываніи, совершенно не выдѣлялись кристаллы, и во всякомъ случаѣ получались меньшіе выходы. Лучше всего приливать растворъ азотной кислоты минутъ черезъ 10—15.

---

[1]) Pinette. Lieb. Ann. 243, 48.

Свойства и реакціи.

Синее вещество сравнительно легко разлагается, быстрѣе на воздухѣ — медленнѣе въ эксикаторѣ. Свѣже приготовленные кристаллы не прилипаютъ къ стеклу, но постоявъ даже въ эксикаторѣ съ разрѣженнымъ пространствомъ надъ сѣрной кислотой и KOH, они, разлагаясь, превращаются въ красноватую массу. Это разложеніе при одинаковыхъ условіяхъ идетъ значительно быстрѣе, если кристаллы измельчить. Намъ не удалось ихъ перекристаллизовать ни изъ одного изъ обычныхъ растворителей. Для анализа же мы брали возможно чистый препаратъ съ пост. темп. плавленія 79°, отжатый на фарфоровой пористой пластинкѣ и высушенный въ теченіе двухъ дней въ эксикаторѣ надъ H_2SO_4 и KOH, при чемъ разрѣженіе доводилось до 15 мм.

Намъ не удалось получить постояннаго вѣса.

Опредѣленіе C и H.

1. 0,2098	гр.	вещ.	дали	0,4387	гр.	CO_2	и 0,1346	гр.	H_2O
2. 0,2459	»	»	»	0,5114	»	CO_2	» 0,1566	»	H_2O
3. 0,2096	»	»	»	0,4385	»	CO_2	» 0.1359	»	H_2O

Опредѣленіе N.

1. 0,1477	гр.	вещ.	дали	12,3	куб.	с.	N	при	18°	и 721,5	мм.
2. 0,1005	»	»	»	8,3	»	»	N	»	16°	» 730,4	»
3. 0,1024	»	»	»	8,6	»	»	N	»	16,5°	» 730,4	»
4. 0,2012	»	»	»	17,5	»	»	N	»	20,5°	» 742	»
5. 0,2166	»	»	»	16,9	»	»	N	»	17,5°	» 727,5	»
6. 0,1207	»	»	»	9,85	»	»	N	»	22°	» 770,5	»
7. 0,2198	»	»	»	16,6	»	»	N	»	15,5°	» 736	»
8. 0,1113	»	»	»	8,7	»	»	N	»	15°	» 739	»
9. 0,1147	»	»	»	8,3	»	»	N	»	15,5°	» 717	»
10. 0,3653	»	»	»	28,7	»	»	N	»	14°	» 722	»
11. 0,1519	»	»	»	12	»	»	N	»	20°	» 717,8	»

Опредѣленіе C_2H_5O по способу Цейзеля 0,1915 гр. вещ. дали 0,1756 AgJ.

Вычислено для $C_{24}H_{35}O_9N_3$ —	C 56,54%	H 6,92%	C_2H_5O—17,86%
Найдено	1. 57,03	7,18	17,57
»	2. 56,73	7,13	
»	3. 57,07	7,26	

Вычислено для $C_{24}H_{35}O_9N_3$ N 8,27%.

Найдено 1) 9,14; 2) 9,25; 3) 9,38; 4) 9,55; 5) 8.68; 6) 8,66; 7) 8,59; 9) 8,08; 10) 8,50; 11) 8,56%.

С. П. Ершовъ взялъ на себя трудъ изслѣдовать кристаллографически нѣсколько хорошо кристаллизующихся соединеній, полу-

ченныхъ при этой работѣ. Мы исполняемъ пріятный долгъ, выражая и здѣсь нашу благодарность С. П. Ершову.

Намъ было сообщено слѣдующее относительно кристалловъ синей оксоніевой соли (рис. 1).

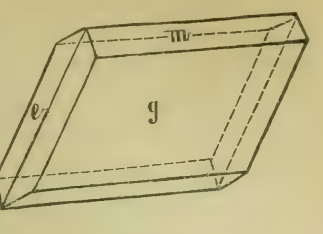


Рис. 1.

«Непрозрачные блестящіе желтые кристаллы съ мѣднымъ блескомъ, имѣющіе форму тонкихъ пластинокъ, ограниченныхъ пинакоидомъ $g = 010$ сильно развитымъ, протопризмой $m = 110$ и брахидомомъ $e = 011$, эти послѣдніе очень узки, и брахидомъ часто развивается только съ одной стороны.

Система орторомбическая. Параметры $a : b : c = 0{,}32331 : 1 : 1{,}11750$.
Углы перпендикуляровъ къ сторонамъ:

	Измѣренные.	Вычисленные.
gm	$=010 : 110 = 72°5'$*	—
ge	$=010 : 011 = 40°24'$*	—
me	$=110 : 011 = 76°20'$	$76°27'$

Синяя оксоніевая соль плохо растворима въ водѣ, даетъ синезеленоватый растворъ, сравнительно быстро разлагающійся съ выдѣленіемъ краснобураго вещества, нерастворимаго въ водѣ. При дѣйствіи щелочей на синезеленоватый еще растворъ происходитъ измѣненіе окраски въ слабо-желтый цвѣтъ; этотъ щелочный желтый растворъ также быстро разлагается съ выдѣленіемъ краснобураго вещества, нерастворимаго въ водѣ [1]).

Если же къ неизмѣненному щелочному желтому раствору прилить достаточное количество кислоты, то опять получается первоначальная синезеленоватая окраска. Это измѣненіе окраски подъ вліяніемъ кислоты и щелочи можно производить сравнительно недолго, минуты 4—5, такъ какъ выдѣлившійся продуктъ разложенія—краснобурое вещество—не измѣняетъ уже окраску подъ вліяніемъ вышеуказанныхъ реагентовъ.

О п р е д ѣ л е н і е а з о т н о й к и с л о т ы. Эти свойства были примѣнены для опредѣленія количества кислоты, находящейся въ синей оксоніевой соли т и т р о в а н і е м ъ $NaOH$ и HCl. Такъ какъ синее

---

[1]) По всей вѣроятности, этотъ краснобурый осадокъ содержитъ

$$C_2H_5O - C_6H_3(CH_3) - \underset{\ddot{O}}{N} = C_6H_3(CH_3) = O$$

вещество плохо переходитъ въ водный растворъ, то измельченную навѣску соли сначала растворяли въ спиртѣ, а затѣмъ по возможности быстрѣе разбавляли водой. Сначала прибавлялся избытокъ щелочи—получался желтый растворъ и къ нему приливалась кислота до полученія замѣтнаго синезеленоватаго оттѣнка, что и считалось концомъ титрованія. Для удобства наблюденія перехода желтаго цвѣта въ синезеленоватый, титрованіе производилось въ большой фарфоровой чашкѣ.

Какъ видно изъ выведенной ниже формулы синей оксоніевой соли I, въ ней должны быть двѣ молекулы азотной кислоты, или 24,75%.

Титръ NaOH—0,0041557; титръ HCl—0,003652.

1.	На	0,1533	гр.	вещества	пошло	9,3	куб.	с.	NaOH	и	3, 4	куб.	с.	HCl
2.	»	0,1533	»	»	»	13,8	»	»	»	»	7, 9	»	»	»
3.	»	0,1558	»	»	»	20,0	»	»	»	»	13,95	»	»	»
4.	»	0,1558	»	»	»	21,1	»	»	»	»	15, 7	»	»	»
5.	»	0,6267	»	»	»	44,0	»	»	»	»	19, 8	»	»	»

Вычислено для $C_{24}H_{35}O_9N_3$ NHO_3 24,75%.
Найдено: 1) 25,63%; 2) 26,33%; 3) 27,40%; 4) 24,77%; 5) 25,95%.

Синее вещество, растворяясь въ хлороформѣ съ синимъ цвѣтомъ, почти мгновенно переходитъ въ красное вещество. При раствореніи въ спиртѣ и углеводородахъ это превращеніе происходитъ медленнѣе. Въ уксусной кислотѣ, въ особенности на холоду, синій растворъ остается безъ измѣненія нѣсколько часовъ; при нагрѣваніи почти мгновенно переходитъ въ красный. Въ эфирѣ, перегнанномъ надъ металлическимъ натріемъ, синяя оксоніевая соль совершенно не растворяется, но при стояніи, не давая синяго раствора, переходитъ въ растворъ въ видѣ краснаго вещества, что и указываетъ на то, что синій препаратъ есть соль.

Съ сѣрной кислотой уд. в. 1,84 синяя оксоніевая соль, вспучиваясь, даетъ мутножелтую жидкость. Это объясняется тѣмъ, что выдѣлившаяся азотная кислота дѣйствуетъ на вещество въ присутствіи сѣрной нитрующимъ образомъ.

Краснобурый осадокъ, продуктъ разложенія на холоду воднаго раствора синей оксоніевой соли, отфильтрованный отъ азотной кислоты, растворяется въ концентрированной сѣрной кислотѣ съ интенсивно синимъ цвѣтомъ. Этотъ синій растворъ даетъ съ водой реакціи, подробно описанныя при диэтиловомъ эфирѣ дитимолиламина.

Синяя оксоніевая соль на холоду возстановляется H_2S, SO_2 и солянокислымъ растворомъ $SnCl_2$ съ образованіемъ диэтиловаго эфира дитимолиламина, о чемъ подробнѣе сообщено ниже.

Строеніе синей оксоніевой соли.

Строеніе этого вещества лучше всего соотвѣтствуетъ одной изъ формулъ I и II.

I. $\overset{IV}{NO_3-O}-C_2H_5$, $-CH(CH_3)_2$, CH_3-, $N{=}O$, CH_3, $-CH(CH_3)_2$, $NO_3-O-C_2H_5$, H

II. $\overset{IV}{NO_3-O}-C_2H_5$, $-CH(CH_3)_2$, CH_3, O, N, CH_3, $-CH(CH_3)_2$, $NO_3-O-C_2H_5$, H

III. O, O, $N{=}O$, OH

IV. O, O, $N-O$, OH

Въ самомъ дѣлѣ, ниже описанные аналитическіе опыты устанавливаютъ:

1. Присутствіе двухъ этоксильныхъ группъ.

2. Присутствіе двухъ молекулъ азотной кислоты (титрованіе).

3. Возстановленіемъ на холоду образуется диэтиловый эфиръ дитимолиламина, что указываетъ на присутствіе двухъ молекулъ тимола, соединенныхъ азотомъ.

4. Темносиняя окраска указываетъ на хинонное строеніе, т. е. что это соединеніе есть производное тимохинонтимолимида.

5. Анализы и количественное возстановленіе указываютъ на присутствіе одного атома кислорода, легко возстановляющагося.

Онъ очевидно находится въ томъ же положеніи, какъ и кислородъ въ резазуринѣ Нѣцкаго [1]) (III и IV), образующагося при сходныхъ условіяхъ; два же остальныхъ водорода идутъ на возстановленіе хинона въ лейкосоединеніе.

Кромѣ того, изъ диэтиловаго эфира дитимолиламина немыслимо построить хиноидное (окрашенное) соединеніе иначе, какъ принимая образованіе оксоніевой соли, подобно тому, какъ невозможно изобразить хиноидную соль $\begin{matrix}(CH_3)_2{=}N-C_6H_4\diagdown \\ Cl(CH_3)_2{\equiv}N{=}C_6H_4{/\!\!/}\end{matrix}N$ (краска Биндшедлера) [2]), не принимая обозначенія аммоніевой соли. Подобный же случай представляютъ производныя трифенилкарбинола: малахи-

[1]) Nietzki. Handbuch. 4 Auflage 205.

[2]) Bindschedler. Berl. Ber. **16**, 865 [*1883*]. **13**, 207 [*1880*].

товая зелень [1]) $C_6H_5-C\langle^{C_6H_4-N(CH_3)_2}_{C_6H_4=N\equiv(CH_3)_2Cl}$ или же HCl—соль гексаметилтрифенилкарбинола [2]).

Теоретически это образованіе указываетъ на аналогію между эфирами феноловъ и диалкиланилинами. Это сближеніе весьма интересно, такъ какъ указываетъ на то, что въ кислыхъ растворахъ кислородъ реагируетъ въ качествѣ четырехатомнаго, подобно тому какъ вообще принято считать въ этихъ же условіяхъ азотъ пятиатомнымъ. Далѣе интересно, что приходится принять группировку $R_2=O\langle^{R}_{AC}$ т. е. третичную соль оксонія. Это будетъ первый случай образованія третичнаго оксонія съ жирнымъ радикаломъ.

Если принять формулу (I или II), то цвѣтовыя реакціи легко объяснить.

Въ самомъ дѣлѣ, при дѣйствіи щелочи на синюю соль сначала выдѣляется окрашенный хиноидный оксоніумгидроксидъ

$$\underset{C_2H_5}{\overset{HO-O}{|}}O=C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)=\underset{\|}{\overset{}{N}}(O)-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-OC_2H_5$$

который тотчасъ, перегруппировываясь, даетъ безцвѣтное производное дифениламина $C_2H_5O-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-\underset{\|O}{\overset{OH}{N}}-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-OC_2H_5$. Съ кислотой даетъ обратно или первоначальную синюю соль, или же, разлагаясь, образуетъ краснобурый хинонъ $O=C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)=\underset{\|O}{N}-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-OC_2H_5$, не измѣняющійся уже отъ щелочей и кислотъ.

Послѣднее обстоятельство объясняетъ и непостоянство растворовъ.

---

[1]) E. u. O. Fischer. Berl. Ber. 11, 950 [*1878*].

[2]) Hofmann. Berl. Ber. 18, 767 [*1885*].

Аналогичное отношеніе къ кислотамъ и щелочамъ представляютъ краски розанилина, которыя въ видѣ солей представляютъ окрашенныя хиноидныя соединенія, съ щелочами образуютъ безцвѣтныя производныя трифенилкарбинола, дающія съ кислотой опять окрашенныя соединенія.

Теорія образованія оксоніевой соли.

Образованіе нашей синей оксоніевой соли можно легко себѣ представить, если принять, что подобно тому какъ диметилинилинъ даетъ съ азотной кислотой аммоніевую соль (1), такъ и эфиръ фенола даетъ оксоніевую соль (4).

При дальнѣйшемъ дѣйствіи на эти соли азотистой кислоты получаются хиноидныя изонитрозосоединенія (2 и 5), которыя съ второй молекулой третичной аммоніевой соли или вторичной оксоніевой соли (4) образуютъ съ выдѣленіемъ воды въ первомъ случаѣ индаминовую соль (3), во второмъ—индофеноловую (6).

$$NO_3—\overset{(CH_3)_2}{\underset{H}{N_v}}—C_6H_4—H + HO—N=C_6H_4=\overset{(CH_3)_2}{\underset{NO_3}{N_v}}=$$

1. Азотнокислый диметиланилинъ. 2. Азотнокислый нитрово-диметиланилинъ.

$$NO_3—\overset{(CH_3)_2}{\underset{H}{N_v}}—C_6H_4—N=C_6H_4=\overset{(CH_3)_2}{\underset{NO_3}{N_v}} + {}_2HO$$

3. Динитритъ Биндшедлеровской зелени?

$$NO_3—\overset{C_2H_5}{\underset{H}{O_{iv}}}—C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)— H+HO— N=C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)=\overset{C_2H_5}{\underset{NO_3}{O_{iv}}}=$$

4. Азотнокислый этиловый эфиръ тимола. 5. Азотнокислый этиловый эфиръ нитрозотимола.

$$=NO_3—\overset{C_2H_5}{\underset{H}{O_i}}—C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)—N=C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)=\overset{C_2H_5}{\underset{NO_3}{O_{iv}}} + H_2O$$

6. Азотнокислый диэтиловый эфиръ тимохиноніумнитраттимолимида [1]).

---

[1]) Мы принимаемъ, что въ сильно кислыхъ растворахъ эфиръ существуетъ въ формѣ оксоніевыхъ солей.

При объясненіи образованія индофеноловой соли (6) мы не приняли во вниманіе, что на самомъ дѣлѣ получается не соль (6), а ея окись

$$\begin{array}{l} NO_3 \quad\quad CH_3 \quad O \quad\quad CH_3 \quad\quad NO_3 \\ O = C_6H_2(CH_3)(C_3H_7) = N(=O) - C_6H_2(CH_3)(C_3H_7) - O(NO_3)(C_2H_5) - H \\ C_2H_5 \quad C_3H_7 \quad\quad\quad\quad C_3H_7 \quad C_2H_5 \end{array}$$

которая по всей вѣроятности образуется при дальнѣйшемъ воздѣйствіи азотистой кислоты; или же въ реакцію вступаетъ не изонитрозо (5), а изонитросоединеніе; кислородъ окиси, какъ указано нами раньше, имѣетъ аналогичное положеніе съ кислородомъ резазурина Нѣцкаго.

$$\begin{array}{l} C_2H_5 \quad\quad CH_3 \quad NO_3 \quad CH_3 \\ O = C_6H_2(CH_3)(C_3H_7) = N - C_6H_2(CH_3)(C_3H_7) - OC_2H_5 \\ NO_3 \quad\quad C_3H_7 \quad OH \quad\quad C_3H_7 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_2H_5 \quad\quad CH_3 \quad NO_3H \; CH_3 \\ O = C_6H(CH_3)(C_3H_7) - N - C_6H_2(CH_3)(C_3H_7) - OC_2H_5 \\ NO_3 \quad\quad C_3H_7 \quad O \quad\quad C_3H_7 \end{array}$$

Эти двѣ формулы также отвѣчаютъ по своему составу и свойствамъ полученной нами синей оксоніевой соли и соотвѣтствуютъ второй формулѣ резазурина Нѣцкаго.

Дѣйствіе красной азотной кислоты на другіе эфиры феноловъ.

Нами, кромѣ того, были сдѣланы попытки получить оксоніевыя соли и изъ другихъ фенольныхъ эфировъ.

Этиловый эфиръ карвакрола, при одинаковыхъ условіяхъ съ этиловымъ эфиромъ тимола, даетъ только слѣды синей окраски.

Метиловый эфиръ тимола даетъ синюю окраску оксоніевой соли, но кристалловъ пока получить не удалось; при возстановленіи солянокислымъ растворомъ $SnCl_2$ получается послѣ многократной очистки диметиловый эфиръ дитимолиламина, изъ котораго окисленіемъ хлорнымъ желѣзомъ полученъ, но пока не проанализиро-

ванъ, метиловый эфиръ тимохинонтимолимида, очень плохо кристаллизующійся вслѣдствіе нечистоты или же низкой точки плавленія. Реакціи же его вполнѣ тождественны съ реакціями этиловаго эфира тимохинонтимолимида.

Сходные результаты съ метиловымъ эфиромъ тимола нами получены съ нормальнымъ бутиловымъ эфиромъ тимола. Изъ этого видно, что реакціи идутъ также, но образующіяся соединенія еще труднѣе получить въ чистомъ видѣ.

Этиловый эфиръ α-нафтола при вышеуказанныхъ условіяхъ пока давалъ почти исключительно этиловый эфиръ *п*-нитро-α-нафтола.

IV. Производныя диэтиловаго эфира *п*-дитимолиламина. Диэтиловый эфиръ *п*-дитимолиламина.

$$C_2H_5O - C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2) - \underset{\displaystyle H}{N} - C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2) - OC_2H_5$$

Измельченная въ тонкій порошокъ свѣже приготовленная синяя оксоніевая соль растворялась въ охлажденной кр. уксусной кислотѣ. Къ этому синему раствору приливался охлажденный льдомъ водный растворъ $SnCl_2 + HCl$ до обезцвѣчиванія. Если растворъ $SnCl_2$ содержитъ избытокъ HCl, то при возстановленіи всегда получается желтая окраска, указывающая на побочную реакцію. Во избѣжаніе этого готовился всегда растворъ содержащій на $2SnCl_2$ не болѣе $5HCl$, тогда получался почти вполнѣ безцвѣтный возстановленный растворъ. Затѣмъ приливался большой избытокъ $10^0/_0$ HCl, причемъ аминъ выдѣлялся изъ раствора въ видѣ хлористоводородной соли. На слѣдующій день его отфильтровывали, промывали слабой уксусной кислотой и соляной до удаленія слѣдовъ азотной кислоты. Выходъ HCl—соли около $85^0/_0$ теоретическаго.

Полученный сырой препаратъ HCl—соли всегда бываетъ нѣсколько желтоватаго цвѣта и содержитъ небольшое количество Sn и, такъ какъ не удалось перекристаллизовать изъ спирта и эфира, то соль растворяли при слабомъ нагрѣваніи въ кр. уксусной кислотѣ и осаждали вновь двойнымъ объемомъ $10^0/_0$ HCl. Послѣ такой двукратной кристаллизаціи HCl—соль получалась въ видѣ бѣлоснѣжныхъ мягкихъ игольчатыхъ кристалликовъ, не содержащихъ слѣдовъ Sn.

Для полученія свободнаго амина, HCl—соль растворялась въ спиртѣ и прибавлялся небольшой избытокъ уксуснонатріевой соли. Растворъ разбавлялся большимъ количествомъ воды, причемъ аминъ выдѣлялся сначала въ видѣ слабо-розовой мути, которая только дня чрезъ два закристаллизовывалась. Аминъ отфильтровывался, промывался водой до удаленія слѣдовъ уксусной кислоты и перекристаллизовывался изъ спирта до постоянной температуры плавленія 70,5°—71°.

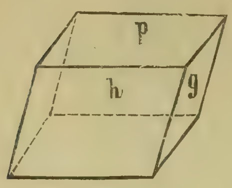


Рис. 2.

С. П. Ершовъ сообщилъ намъ слѣдующее относительно кристалловъ (рис. 2).

«Безцвѣтные, прозрачные кристаллы, ограниченные тремя пинакоидами: $p = 001$; $h = 100$; $g = 010$.

Система триклиническая.

Углы осей.

$\alpha = zy = 91°4'$

$\beta = zx = 96°24'$

$\gamma = xy = 88°22'$

Параметры?

Углы перпендикуляровъ къ сторонамъ:

	Измѣренные.	Вычисленные.
$ph = 001 : 100$	$= 83°38'$	»
$pg = 001 : 010$	$= 89°7'$	»
$gh = 010 : 100$	$= 91°30'$	»

Передъ анализомъ измельченные кристаллы сушились въ эксикаторѣ надъ H_2SO_4 до постояннаго вѣса.

Опредѣленіе C и H 1) 0,1821 гр. вещ. дали 0,5212 гр. CO_2 и 0,1540 гр. H_2O.
» » 2) 0,1603 » » » 0,4560 » CO_2 и 0,1331 » H_2O.
Опредѣленіе N 1) 0,1381 гр. вещ. дали 5,4 куб. с. N темп. 20° 725 мм.
» N 2) 0,1585 » » » 6,1 » N » 23,5° 730 »

Опредѣленіе C_2H_5O по способу Цейзеля 0,4693 гр. вещ. дали 0,6027 гр. AgJ.
Вычислено для $C_{24}H_{35}NO_2$ C—77,99%; H—9,53%; N—3,80%; C_2H_5O—24,39%.

		C	H	N	C_2H_5O
Найдено	1)	78,06	9,46	4,29	24,61
	2)	77,58	9,29	4,12	—

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по способу Рауля въ бензольномъ растворѣ.

1) 0,0986 гр. въ 18,5078 гр. C_6H_6 дали пониж. темпер. 0,078°
2) 0,4541 » » 20,7161 » » » » » 0,329°
K для C_6H_6 — 50.

Вычислено для $C_{24}H_{35}NO_2$	M	369,3
Найдено	1)		341,5
	2)		333,1

Диэтиловый эфиръ *п*-дитимолиламина на свѣту нѣсколько краснѣетъ, въ эксикаторѣ въ темнотѣ сохранялся около года безъ измѣненія. Въ водѣ, щелочахъ и разведенныхъ кислотахъ не растворимъ; въ обычныхъ же органическихъ растворителяхъ: спиртѣ, эфирѣ, бензолѣ, уксусной кислотѣ легко растворимъ, причемъ сначала безцвѣтный растворъ, окисляясь кислородомъ воздуха, нѣсколько краснѣетъ.

При продолжительномъ кипяченіи съ насыщенной на холоду HJ, отщепляя количественно двѣ группы C_2H_5 въ видѣ C_2H_5J, даетъ іодистоводородную соль дитимолиламина (HJ—соль лейкосоединенія Либермановской краски).

Хлорнымъ желѣзомъ окисляется въ этиловый эфиръ тимохинонтимолимида съ выходомъ этильной группы, какъ описано ниже подробнѣе.

При раствореніи на холоду въ H_2SO_4 уд. в. 1,84, окисляясь кислородомъ воздуха, даетъ интенсивно синій растворъ сѣрнокислой соли. Окраска этого раствора въ сѣрной кислотѣ соотвѣтствуетъ окраскѣ синей оксоніевой соли и ея кислыхъ растворовъ, такъ что въ этихъ растворахъ, по всей вѣроятности, находятся соли одинаковаго строенія. Поэтому возможно, что вмѣсто простой соли съ кислотой у пятиатомнаго азота въ этихъ растворахъ встрѣчается и оксоніевая группировка, т. е.

I. $C_2H_5O-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-N=C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)=\overset{IV}{O}\begin{smallmatrix}AC\\C_2H_5\end{smallmatrix}$,

при отщепленіи же этильной группы образуется соль такого состава:

II. $C_2H_5O-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-N=C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)=O\begin{smallmatrix}AC\\H\end{smallmatrix}$.

Этотъ синій растворъ сѣрнокислой соли, вылитый въ большое количества холодной воды, избѣгая разогрѣванія, ведущаго къ хинонному разложенію, сбразуетъ красный растворъ эфира тимохинон-

тимолимида, не измѣняющійся отъ щелочей. Принимая строеніе синей сѣрнокислой соли I, нужно предположить, что при вливаніи въ воду синяго раствора отщепляется одна этильная группа съ образованіемъ этиловаго эфира тимохинонтимолимида. Если же принять строеніе синей сѣрнокислой соли II, то при вливаніи въ воду происходитъ только распаденіе на кислоту и хинонъ.

При нагрѣваніи первоначальнаго синяго раствора сѣрнокислой соли около 70° минуты 2—3 окраска не измѣняется, но при этомъ происходитъ отщепленіе во всякомъ случаѣ уже двухъ этильныхъ группъ, и образуется сѣрнокислая соль уже такого состава:

```
           CH3    CH3
           /        \                  AC
     ____/          \____            /
OH—<      >—N =<          >= Ovi —H
     ‾‾‾‾\          /‾‾‾‾
     /                \
CH(CH3)2               CH(CH3)2
```

такъ какъ охлажденный синій растворъ, вылитый въ холодную воду съ вышеуказанными предосторожностями, даетъ красную муть отъ образовавшагося тимохинонтимолимида, который со щелочами образуетъ голубой растворъ щелочной соли. Какъ голубая, такъ и красная краски при возстановленіи даютъ лейкосоединенія, быстро окисляющіяся уже кислородомъ воздуха [1]).

Реакція образованія диэтиловаго эфира дитимолиламина.

Для выясненія хода реакціи было произведено титрованіе солянокислымъ растворомъ $SnCl_2$. Свѣже приготовленные кристаллы синей оксоніевой соли, промытые ледяной уксусной кислотой и эфиромъ, перегнаннымъ надъ металлическимъ натріемъ, отсасывались на пористой фарфоровой пластинкѣ и сушились въ эксикаторѣ съ разрѣженнымъ пространствомъ надъ H_2SO_4 и KOH 3 часа, затѣмъ измельчались и растворялись каждый разъ въ 50 куб. сант. охлажденной лед. уксусной кислоты. Титрованный растворъ $SnCl_2$ приливался до обезцвѣчиванія синяго раствора.

1) на	0,4144	гр.	вещ.	пошло	8,70	куб.	с. $SnCl_2$	титра 0,03664
2) »	0,4191	»	»	»	8,74	»	»	» »
3) »	0,4856	»	»	»	10,02	»	»	» »
4) »	0,2637	»	»	»	16,20	»	»	титра 0,012036
5) »	0,2260	»	»	»	13,93	»	»	» »

[1]) Lex. Berl. Ber. 3, 457 [*1870*]. Liebermann. Berl. Ber. 7, 247 [*1874*]. Hirsch. Berl. Ber. 13, 1909 [*1880*].

По теоріи изъ нижеприведеннаго уравненія на $C_{24}H_{35}N_3O_9$ требуется 4 атома H или 0,7879% H.

Найдено: 1. 0,8184; 2. 0,8130; 3. 0,8044; 4. 0,7868; 5. 0,7894.

Въ фильтратѣ отъ осажденной HCl соли амина не оказалось и слѣдовъ амміака; конечно, этого и слѣдовало ожидать, такъ какъ при опытѣ температура не поднималась выше 10°—12° и при этихъ условіяхъ HNO_3 кислота не востановляется слабымъ растворомъ $SnCl_2$.

Итакъ изъ этого слѣдуетъ, что реакція образованія амина идетъ по слѣдующему уравненію:

$$\begin{array}{c} \overset{IV}{NO_3-O-C_2H_5} \\ \| \\ \text{(кольцо)}-CH(CH_3)_2,\ CH_3- \\ \| \\ N=O \\ | \\ CH_3-\text{(кольцо)}-CH(CH_3)_2 \\ | \\ NO_3-O-C_2H_5 \\ | \\ \underset{IV}{H} \end{array} + SnCl_2 + 4HCl = \begin{array}{c} O-C_2H_5 \\ | \\ \text{(кольцо)}-CH(CH_3)_2,\ CH_3- \\ | \\ N-H \\ | \\ CH_3-\text{(кольцо)}-CH(CH_3)_2 \\ | \\ O-C_2H_5 \end{array} + 2HNO_3 + 2SnCl_4 + H_2O$$

При этомъ два водорода идутъ на возстановленіе группы $\overset{\|}{\underset{|}{N_v}} = O$ въ $\overset{\|}{\underset{|}{N_{III}}}$ съ образованіемъ воды, а два другихъ на возстановленіе хинонной группы.

Хлористоводородная соль диэтиловаго эфира парадитимолиламина.

$$C_2H_5O\!-\!\text{(кольцо с } CH_3,\ CH(CH_3)_2)\!-\!\underset{H\ \ Cl}{\overset{H}{N}}\!-\!\text{(кольцо с } CH_3,\ CH(CH_3)_2)\!-\!OC_2H_5$$

Получается при возстановленіи синей оксоніевой соли солянокислымъ растворомъ $SnCl_2$, какъ указано выше, и представляетъ мягкія, бѣлыя иглы, которыя на свѣту, окисляясь, краснѣютъ. Водой разлагается на аминъ и HCl. Въ спиртѣ, эфирѣ, уксусной кислотѣ легко растворяется.

*

При отсутствіи свѣта въ эксикаторѣ, повидимому, не измѣняется. Для полученія въ чистомъ видѣ выкристаллизовываютъ изъ уксусной кислоты какъ описано раньше.

Передъ анализомъ измельченные кристаллы сушились въ эксикаторѣ подъ H_2SO_4 и KOH въ разрѣженномъ пространствѣ до постояннаго вѣса.

Опредѣленіе C и H: 1) 0,1478 гр. вещ. дали 0,3851 гр. CO_2 и 0,1130 гр. H_2O
2) 0,1507 » » » 0,3935 » CO_2 и 0,1222 » H_2O

Опредѣленіе N: 1) 0,1568 гр. вещ. дали 5,7 куб. с. N при 16° и 723,6 мм.
2) 0,1655 » » » 5,5 » » N « 15° 727 »

Для опредѣленія Cl, въ первомъ случаѣ, навѣска соли высыпалась въ воду, нагрѣвалась до расплавленія, и по охлажденіи отфильтровывалась отъ основанія; во 2-омъ случаѣ къ водѣ прибавлялся небольшой избытокъ соды; въ фильтратѣ хлоръ опредѣлялся обычнымъ способомъ.

1) 0,4120 гр. вещ. дали 0,1444 гр. AgCl.
2) 0,4871 » » » 0,1723 » AgCl.

Вслѣдствіе присутствія Cl не удалось получить хорошихъ результатовъ при опредѣленіи C_2H_5O по способу Цейзеля.

		C	H	N	Cl
Вычислено для $C_{24}N_{36}NO_2Cl$		C—70,98%	H—8,94%	N—3,46%	Cl—8,74%
Найдено	1	71,06	8,55	4,03	8,67
»	2	71,21	9,07	3,72	8,76

Двойная соль хлористоводороднаго диэтиловаго эфира парадитимолиламина и хлористаго олова.

CH₃ H CH₃

C_2H_5O⟨ ⟩—N—⟨ ⟩$OC_2H_5.SnCl_2+3H_2O$.

$CH(CH_3)_2$ H Cl $CH(CH_3)_2$

Это соединеніе получается въ кристаллахъ, если при возстановленіи синей оксоніевой соли въ уксусномъ растворѣ приливать солянокислый растворъ $SnCl_2$ не до обезцвѣчиванія, а въ избыткѣ. Такъ какъ она всегда получается желтоватой, то для очистки ея она растворялась на холоду въ уксусной кислотѣ и вторично осаждалась избыткомъ солянокислаго раствора $SnCl_2$; такую операцію производили раза два-три до полученія вполнѣ бѣлаго кристаллическаго осадка. Кристаллы отфильтровывались, отсасывались на пористой фарфоровой пластинкѣ и сушились въ эксикаторѣ съ разрѣженнымъ пространствомъ надъ KOH и H_2SO_4 до постояннаго вѣса.

Для опредѣленія Sn двойная соль растворялась въ спиртѣ и осаждалась H_2S.

0,3325 гр. вещ. дали 0,0770 SnO_2.

Для опредѣленія Cl двойная соль высыпалась въ воду, куда прибавлялся небольшой избытокъ соды, все нагрѣвалось до 70° и по охлажденіи отфильтровывалось отъ нерастворимаго амина. Въ фильтратѣ Cl опредѣлялся обычнымъ способомъ.

1) 0,2945 гр. вещ. дали 0,1955 гр. AgCl
2) 0,2696 » « « 0,1804 » AgCl.

		Sn	Cl
Вычислено для	$C_{24}H_{36}NO_2Cl + SnCl_2 + 3H_2O$	Sn—18,19%	Cl—16,39%
Найдено		18,24	1) 16,42
			2) 16,55

Двойная соль разлагается водой уже на холоду на основаніе, нерастворимое въ водѣ, $SnCl_2$ и HCl. Въ спиртѣ и уксусной кислотѣ легко растворима. На свѣту медленно краснѣетъ, въ эксикаторѣ въ темнотѣ, повидимому, не измѣняется.

Іодистоводородная соль диэтиловаго эфира парадитимолиламина.

$$C_2H_5O-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-NH_2J-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-OC_2H_5$$

Диэтиловый эфиръ дитимолиламина растворялся въ уксусной кислотѣ и при охлажденіи приливался избытокъ 10% раствора HJ. Выпавшій кристаллическій осадокъ іодистоводородной соли амина отфильтровывался, промывался уксусной кислотой, отсасывался на пористой фарфоровой пластинкѣ, а затѣмъ сушился въ эксикаторѣ съ разрѣженнымъ пространствомъ надъ KOH и H_2SO_4 до постояннаго вѣса.

Опредѣленіе C и H. 0,2950 гр. вещ. дали 0,6241 гр. CO_2 и 0,1919 гр. H_2O.
Опредѣленіе C_2H_5O по способу Цейзеля: 0,3382 гр. вещ. дало 0,3350 гр. AgJ.
Опредѣленіе J прокаливаніемъ съ CaO.

1) 0,3686 гр. вещ. дали 0,1730 гр. AgJ
2) 0,3763 » » » 0,1762 » AgJ.

		C	H	C_2H_5O	J
Вычислено для	$C_{24}H_{36}NO_2J$	C—57,93%	H—7,29%	C_2H_5O—18,11%	J—25,51%
Найдено —		57,71	7,28	18,98	1.25,36
					2,25,30

Іодистоводородная соль представляетъ кристаллическій порошокъ бѣлаго цвѣта, на свѣту быстро краснѣющій; въ темнотѣ и въ эксикаторѣ сохраняется довольно продолжительное время безъ видимаго измѣненія. Къ водѣ и растворителямъ относится, какъ HCl—соль·

Диэтиловый эфиръ парадитимолил-N-ацетиламина.

$$
\begin{array}{ccccc}
 & CH_3 & & CH_3 & \\
C_2H_5O- & \langle\text{C}_6\text{H}_2\rangle & -N- & \langle\text{C}_6\text{H}_2\rangle & -O.C_2H_5 \\
 & CH(CH_3)_2 & CO-CH_3 & CH(CH_3)_2 &
\end{array}
$$

3 гр. измельченнаго и высушеннаго въ эксикаторѣ диэтиловаго эфира дитимолиламина нагрѣвались около 5 минутъ съ 2 гр. плавленнаго уксуснокислаго натрія и 2 гр. уксуснаго ангидрида [1]); къ охлажденной массѣ прибавлялся избытокъ холодной воды; при этомъ выдѣляется полужидкая красноватая масса, которая закристаллизовалась только дня черезъ два. Кристаллы отфильтровывались, промывались холодной водой до удаленія кислой реакціи. При перекристаллизаціи оказалось, что масса состоитъ изъ трехъ веществъ. Сначала выпадаетъ не прореагировавшій диэтиловый эфиръ дитимолиламина, затѣмъ *n*-ацетилтимолил-*n*-этилтимолиламинъ, содержащій ацетоксильную группу

$$
\begin{array}{ccccc}
 & CH_3 & & CH_3 & \\
C_2H_5-O- & \langle\text{C}_6\text{H}_2\rangle & -N- & \langle\text{C}_6\text{H}_2\rangle & -O-CO-CH_3 \\
 & CH(CH_3)_2 & H & CH(CH_3)_2 &
\end{array}
$$

и, наконецъ, диэтиловый эфиръ дитимолилацетиламина. Если при ацетилированіи не прибавлять уксуснонатріевой соли, то получается большое количество непрореагировавшаго амина. Кристаллизаціей изъ бензола, бензина, уксусноэтиловаго эфира не удалось раздѣлить эти три вещества. Поэтому вся масса растворялась на холоду въ возможно меньшемъ количествѣ уксусноэтиловаго эфира, затѣмъ прибавлялся равный объемъ 98% спирта и такой же объемъ воды. Сначала жидкость мутнѣетъ и только черезъ нѣсколько часовъ выпадаютъ кристаллы не прореагировавшаго амина. Ихъ отфильтровывали и оставляли жидкость стоять; затѣмъ выпадала смѣсь амина съ ацетоксильнымъ производнымъ. Кристаллы же ацетиламина выползали на стѣнки стаканчика. Такой повторной кристаллизаціей удалось получить ацетиламинъ съ постоянной точкой плавленія 89°—90° и ацетоксильное производное съ постоянной т. пл. 122°—123°.

---

[1]) Liebermann u. O. Hörmann. Berl. Ber. **11**, 1619 [*1878*].

Передъ анализомъ ацетиламинъ высушивался въ эксикаторѣ съ разрѣженнымъ пространствомъ надъ H_2SO_4 до постояннаго вѣса.

Опредѣленіе C и H: 1) 0,1986 гр. в. дали 0,5496 гр. CO_2 и 0,1606 гр. H_2O.
2) 0,3104 » » » 0,8605 » CO_2 и 0,2523 » H_2O.

Опредѣленіе C_2H_5O по способу Цейзеля 0,4176 гр. в. дали 0,4892 гр. AgJ.

	C	H	C_2H_5O
Вычислено для $C_{26}H_{37}NO_3$	C—75,86%	H—9,07%	C_2H_5O—21,89%
Найдено 1)	75,52	9,06	22,45
2)	75,59	9,10	—

Ацетиламинъ представляетъ бѣлые игольчатые кристаллики, краснѣющіе на свѣту; въ отсутствіи свѣта въ эксикаторѣ они, повидимому, не измѣняются. Нерастворимы въ водѣ. Въ спиртѣ, эфирѣ бензолѣ, бензинѣ, уксусноэтиловомъ эфирѣ хорошо растворимы.

При кипяченіи со спиртомъ разлагаются съ обратнымъ образованіемъ амина. Спиртовый растворъ на холоду даетъ съ $FeCl_3$ красную окраску этиловаго эфира тимохинонтимолимида, при чемъ отщепляется не только этоксильная группа, но и ацетильная.

```
     O—C2H5
    /\—CH(CH3)2
   |  |
CH3—\/
     |
     N—CO—CH3
     |                    +2FeCl3+2H2O=
CH3—/\
   |  |
    \/—CH(CH3)2
     |
     O—C2H5

     O
     ||
    /\—CH(CH3)2
   |  |
CH3\/
     ||
     N
     |   +2FeCl2+2HCl+CH3CO2H+C2H5OH
CH3—/\
   |  |
    \/—CH(CH3)2
     |
     O—C2H5
```

Растворяясь въ H_2SO_4 уд. в. 1,84 съ интенсивно синей окраской, даетъ при этомъ тѣ же реакціи, какъ и диэтиловый эфиръ дитимолиламина; конечно, при этомъ сначала происходитъ отщепленіе уксусной кислоты съ образованіемъ амина.

(Окончаніе слѣдуетъ).

Изъ физико-химической лабораторіи Рижскаго Политехническаго Института.

1. Критическая температура растворовъ.

М. Центнершвера.

Глава I.

Исторія вопроса. Методъ изслѣдованія.

1. Цѣль работы. Критическія явленія, открытыя въ 1822 г. Каньяръ де ла Туромъ [1]) при нагрѣваніи жидкостей въ дулѣ ружья и наблюденныя почти одновременно Брюстеромъ [2]) въ газахъ, заключенныхъ въ кристаллахъ [3]), не переставали со времени ихъ открытія привлекать вниманіе изслѣдователей. Основныя работы Д. И. Менделѣева [4]) и Эндрьюса [5]) вызвали рядъ замѣчательныхъ изслѣдованій, вѣнецъ которыхъ составляетъ общая теорія газообразнаго и жидкаго состоянія, созданная Ванъ деръ Ваальсомъ [6]). Несмотря на то, нельзя считать этой области науки совершенно исчерпанной: работы послѣдняго времени снова выдвинули нѣкоторые интересные вопросы, касающіеся свойствъ веществъ въ критическомъ состояніи: ихъ плотности, растворяющей и іонизирующей способности при переходѣ черезъ критическую точку и др.

Изъ числа относящихся сюда проблемъ отнюдь не наименьшій

---

[1]) Cagniard de la Tour, Ann. chim. phys. [2] 21, 127, 178 (*1822*); 22, 410 (*1823*).

[2]) Brewster, Edinb. Phil. Journ. 9, 94, 268, 400 (*1823*); Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys. 40, 177 (*1824*).

[3]) На значеніе работъ Брюстера указалъ недавно Завидскій, Wiadomości matematyczne, Варшава, 5, 224 (*1901*).

[4]) Менделѣевъ, Lieb. Ann. 119, 1 (*1861*).

[5]) Andrews, Phil. Trans. 159, [2] 583 (*1869*); Pogg. Ann. Erg. Bd. 5, 64 (*1871*).

[6]) Van der Waals, Continuität, Leipzig *1881*.

интересъ представляютъ тѣ, которыя касаются критическаго состоянія растворовъ: въ частности, особенно интереснымъ являлся вопросъ о критической температурѣ, критическомъ давленіи и критическомъ объемѣ растворовъ. Изслѣдованіе этихъ послѣднихъ въ области, въ которой весьма простые законы, открытые Вантъ-Гоффомъ, становятся вполнѣ тождественными съ законами газовъ, обѣщало, съ одной стороны, оказаться плодотворнымъ для самой теоріи растворовъ; съ другой же стороны казалось возможнымъ, что изученіе того вліянія, которое производятъ растворенныя вещества на критическое состояніе растворителя, внесетъ новый свѣтъ и въ эту столь важную область науки [1]).

Экспериментальное изслѣдованіе этого вопроса предложено было мнѣ П. И. Вальденомъ. Въ нижеслѣдующемъ я намѣренъ изложить результаты опытовъ, касающихся одной части вопроса, а именно критической температуры.

Прежде чѣмъ перейти, однако, къ описанію деталей, слѣдуетъ разсмотрѣть вкратцѣ общій вопросъ:

2. Что происходитъ съ растворами при критической температурѣ растворителя? Если въ какомъ-либо растворителѣ, критическая температура котораго достаточно низка, растворить трудно летучее вещество и полученную однородную жидкость нагрѣть до критической температуры растворителя, то можно было бы предположить, что растворенное вещество выпадетъ еще до критической температуры: ибо, по нашему предположенію, парціальное давленіе растворенного вещества неизмѣримо мало при этой температурѣ; съ другой же стороны только въ парообразной формѣ растворенное вещество можетъ образовать съ растворителемъ однородную систему при критической температурѣ и выше ея. Правда, съ повышеніемъ внѣшняго давленія увеличивается, какъ извѣстно, и парціальная упругость пара; [2]) однако это увеличеніе не столь еще значительно для того, чтобы все растворенное вещество превратить въ паръ [3]).

Дѣйствительность противорѣчитъ вышеприведенному предположенію, а именно оказывается, что растворы способны

---

[1]) Спеціально имѣлось при этомъ въ виду пріобрѣсти данныя относительно молекулярнаго вѣса солей въ критическомъ состояніи.

[2]) Gibbs, Thermodynamische Studien, перев. Оствальда; стр. 191. W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2, II. 132, 363. Шиллеръ, Wied. Ann. 53, 396 (*1894*); 60, 755 (*1897*); Кистяковскій, Ж. Р. Х. О. 29, 273 (*1897*).

[3]) W. Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. 23, 373 (*1897*).

существовать при температурахъ выше критической.

Открытіемъ этого явленія мы обязаны Ганнэю и Гогарту [1]), которые сообщили эти наблюденія Королевскому Обществу въ Лондонѣ въ 1879 и 1880 годахъ, т. е. 10 лѣтъ спустя послѣ знаменитой работы Эндрьюса.

Цѣлью изслѣдованій означенныхъ авторовъ было: добыть дальнѣйшее доказательство для утверждаемой Эндрьюсомъ непрерывности газообразнаго и жидкаго состоянія матеріи [2]):

«The property of dissolving solids being supposed peculiar to liquids, it seemed to us that on passing through the critical state there would be a precipitation of solid, or if on the other hand no separation occurred, a further proof of the perfect continuity of the gaseous and liquid states would be presented».

Дѣйствительность вполнѣ подтвердила ихъ предположеніе. Они нашли, что слѣдующія тѣла, растворенныя въ различныхъ растворителяхъ, остаются въ растворѣ и выше критической точки.

Таблица 1.

Растворенное вещество.	Растворитель.	Примѣчанія.
KJ	этиловый спиртъ	растворяется до 350°
KBr	» »	
$CaCl_2$	» »	образованіе 2 жидкихъ слоевъ, исчезающихъ при высшей температурѣ.
$CoCl_2$	» »	
$FeCl_3$	» »	при 260° химическое взаимодѣйствіе.
$FeCl_3$	этиловый эфиръ	химическое измѣненіе.
S	CS_2	
Se	»	химическое измѣненіе.
As	»	» »
резина	лигроинъ	
Na	NH_3	химическая реакція.

[1]) Hannay and Hogarth, Proc. Roy. Soc. 29, 324 (*1879*); 30, 178 (*1880*); Chem. News. 41, 103 (*1880*); Hannay, Proc. Roy. Soc. 30, 484 (*1880*).

[2]) Hannay and Hogarth, Proc. Roy. Soc. 30 180 (*1880*).

Ганнэй и Гогартъ утверждаютъ также, что имъ удалось растворить и щелочные металлы, какъ натрій, въ сжатомъ до 1000 атмосферъ водородѣ; однако, здѣсь нельзя было установить растворимости непосредственнымъ образомъ въ виду дѣйствія натрія, раствореннаго якобы въ газѣ, на ртуть насоса. Этотъ фактъ можно однако равнымъ образомъ объяснить и летучестью ртути и натрія. Поэтому этотъ результатъ нужно пока счесть сомнительнымъ.

Какъ вліяетъ раствореніе твердаго, трудно летучаго вещества на критическую температуру и критическое давленіе растворителя? Отвѣтъ на этотъ вопросъ заключается въ слѣдующихъ цифровыхъ данныхъ [1]).

Таблица 2.

	Крит. температура.	Крит. давленіе.
Этиловый спиртъ	234,3°	64,5 атм.
Насыщ. растворъ KJ.	235,1°	65,8 »

Отсюда можно заключить, что **критическая точка растворителя повышается отъ растворенія въ немъ твердаго вещества.** Хотя повышеніе и невелико, но это объяснимо незначительной растворимостью изслѣдованной соли въ спиртѣ [2]).

Весьма интересны тѣ опыты, которые были авторами произведены для опредѣленія **цвѣта** растворовъ въ критической точкѣ: растворъ безводнаго хлористаго кобальта въ спиртѣ, внесенный въ запаянную трубочку, подвергался нагрѣванію, въ теченіе котораго и наблюдался спектръ поглощенія [3]):

«No change could be detected in its passage through the critical point, and a careful comparison of the spectra of the same solution at 15°C. and at 300°C. showed no difference beyond the fainter and more nebulous character of the bands caused by expansion».

Аналогичный, даже болѣе ясный результатъ былъ полученъ со спиртовымъ растворомъ «продукта разложенія хлорофилла кислотами».

---

[1]) Hannay, Proc. Roy. Soc. 30, 485 (*1880*).

[2]) Растворъ іодистаго калія въ метиловомъ спиртѣ, насыщенный на холоду, содержитъ около $2^1/_2$% KJ (Hannay a. Hogarth, Proc. Roy. Soc. 30, 184 (*1880*).

[3]) Proc. Roy. Soc. 30, 185.

Такъ какъ опыты надъ растворимостью были произведены при температурахъ, лежащихъ на 150° выше критической, т. е. «температурахъ, при которыхъ сокращеніе объема (соотвѣтствующее линіи кипѣнія) дѣлается для большинства тѣлъ совершенно незамѣтнымъ», то и было заключено, что твердыя, трудно летучія тѣла фактически растворимы въ газахъ.

Ганнэй надѣялся перевести такимъ образомъ углеродъ въ газообразное состояніе и получить искусственные алмазы; однако эти опыты [1]), какъ и многіе другіе, не увѣнчались успѣхомъ.

Важное открытіе Ганнэя и Гогарта не только не вызвало заслуженнаго вниманія у современниковъ, но, наоборотъ, съ разныхъ сторонъ [2]) поднялись возраженія, основанныя главнымъ образомъ на недоразумѣніяхъ.

Въ 1880 г. О. Страусъ [3]) пытался опредѣлить критическую температуру эфирныхъ растворовъ сѣрнокислаго хинина и сѣрновиннаго калія, однако опыты не удались, благодаря химическому измѣненію раствора при нагрѣваніи.

Вопросъ о растворяющей способности газовъ былъ снова поднятъ только въ 1889 г., а именно Калльетэ и Колардо [4]), которые пытались такимъ образомъ доказать существованіе жидкаго состоянія выше критической температуры [5]). Эти изслѣдователи нашли, что іодъ легко растворяется въ жидкой углекислотѣ и что растворъ этотъ постояненъ и при критической температурѣ. Спектръ поглощенія раствора одинъ и тотъ же ниже и выше критической температуры: линіи, характерныя для парообразнаго іода, совсѣмъ отсутствуютъ. При нагрѣваніи раствора іода въ углекислотѣ въ запаянной трубочкѣ наблюдается слѣдующее: ниже критической температуры паръ остается безцвѣтнымъ, жидкость же окрашена; въ моментъ исчезновенія мениска окраска начинаетъ распространяться и въ верхней части трубочки. Изъ этихъ опытовъ изслѣдователи

---

[1]) Hannay, Proc. Roy. Soc. 30, 188, 450 (*1880*).

[2]) Ramsay, Proc. Roy. Soc. 30, 326 (*1880*); впослѣдствіи Рамзай призналъ, какъ извѣстно, теорію Эндрьюса вѣрной: Zeitschr. phys. Chem. 14, 486 (*1894*); ср. также Zeitschr. phys. Chem. 44, 378 (1903); Zeitschr. Elektroch. 9, 621, примѣч. (*1903*); Dewar, Proc. Roy Soc. 30, 546 (*1880*); Pawlewski, Kosmos, Lwów, 7, 10 (*1882*).

[3]) О. Страусъ, Ж. Р. Х. О. 12, [2] 207 (*1880*).

[4]) Cailletet et Colardeau, Compt. Rend. 108, 1280 (*1889*); Ann. chim. phys. [6] 18, 269; ср. также: Cailletet et Hautefeuille, Compt. Rend. 92, 840 (*1881*).

[5]) Ramsay, Proc. Roy. Soc. 30, 323 (*1880*); Phil. Mag. [5] 16, 118 (*1883*); Jamin, Compt. Rend. 96, 1448; 97, 10 (*1883*).

заключаютъ, что жидкій угольный ангидридъ (который одинъ въ состояніи растворять іодъ) можетъ существовать и выше 31°.

Интересно сравнить работу Калльетэ и Колардо съ работами Ганнэя и Гогарта: одинъ и тотъ же фактъ: растворимость при критической температурѣ является подтвержденіемъ двухъ противоположныхъ гипотезъ.

Значеніе опытовъ Калльетэ и Колардо выяснено было работой Виллара [1]). Вилларъ показалъ, что, если выдѣлить іодъ въ верхней части трубочки съ углекислотой, то явленіе протекаетъ обратно: паръ оказывается окрашеннымъ и даже сильнѣе жидкости. Если же перемѣшивать содержимое трубки, то замѣчается окраска обѣихъ фазъ іодомъ. Ниже 31° преобладаетъ окраска жидкой фазы; при критической температурѣ цвѣтъ во всей трубочкѣ одинаковъ. Весьма замѣчательно то, что углекислый газъ въ состояніи растворять іодъ и тогда, когда давленіе его меньше упругости насыщеннаго пара и при температурѣ на 10° ниже критической. Вилларъ замѣчаетъ:

«Dans aucun cas le spèctre d'absorption soit du liquide, soit de la vapeur, ne présente les cannelures caractéristiques de l'iode gazeux, ce dernier parait donc bien être à l'état de véritable dissolution dans la vapeur même non saturée».

Въ слѣдующей работѣ [2]) Вилларъ приводитъ дальнѣйшіе интересные опыты по отношенію къ растворимости веществъ въ сжатыхъ газахъ и парахъ. Въ частности, онъ доказываетъ, что растворяющая способность присуща и т. наз. постояннымъ газамъ: такъ, напр., кислородъ подъ давленіемъ въ 300 атмосферъ растворяетъ въ 6 разъ больше брома, чѣмъ соотвѣтствуетъ парціальному давленію этого вещества при той же температурѣ. Растворяющая способность слабѣе развита у водорода; сжатый же метанъ легко растворяетъ разныя органическія соединенія (напр. камфору). Такимъ образомъ растворимость различныхъ веществъ въ газахъ можно считать несомнѣнно доказанной [3]).

---

[1]) Villard, Journ. de phys. [3] 3, Octobre (*1894*); Compt. Rend. 120, 182 (*1895*); Ann. chim. phys. [7] 10, 409 (*1897*).

[2]) Villard, Journ. de phys. [3] 5, 453 (*1896*); Zeitschr. phys. Chem. 23, 373 (реф. Оствальда); ср. также Ann. chim. phys. [7] 11, 289 (*1897*); замѣтка Гилльома по поводу работы Виллара: Séances de la Societé Franç. de phys. (*1896*); 243.

[3]) Шиллеръ, Об. Люб. Естеств. 7, вып. 1, стр. 31; вып. 2, стр. 7 (*1895*); Ж. Р. Ф. О. 29, 7 (*1897*); Wied. Ann. 53, 396 (*1894*); 60, 755 (*1897*); Кистяковскій, Ж. Р. Х. О. 29, 273 (*1897*).

Что касается вліянія растореннаго вещества на критическую точку, въ частности же на критическую температуру растворителя, то Книтшъ [1]) и позже, независимо отъ него, Пиктэ и Альтшуль [2]) указали, что это вліяніе столь значительно, что **критическая температура является превосходнымъ критеріемъ химической чистоты**. Такъ, напр., Пиктэ и Альтшуль приводятъ слѣдующія данныя:

Таблица 3.

Вещество.	Крит. температура.
$CHCl_3$ (чистый)	258,8°
+ слѣды спирта	255°
C_2H_5Cl (чистый)	181,8°
+ слѣды спирта	187,8°
Пенталь (чистый)	201,0°
» (продажный)	199,5°

Примѣси, какъ видно, могутъ равнымъ образомъ повышать и понижать критическую температуру. Необходимо однако замѣтить, что *значительныя* разницы (по изслѣдованіямъ Страуса и Павлевскаго, которыхъ мы коснемся ниже) можно предвидѣть лишь въ томъ случаѣ, если критическая температура «примѣси» значительно разнится отъ критической температуры испытуемаго вещества: въ противномъ случаѣ выше указанный критерій теряетъ силу. Изъ далѣе приведенныхъ опытовъ можно установить другой «критерій химической чистоты», который основывается на опредѣленіи *вліянія наполненія испытательныхъ трубочекъ* на результатъ опыта.

Вскорѣ послѣ упомянутой работы Пиктэ [3]) опубликовалъ еще результаты нѣсколькихъ опытовъ, произведенныхъ вмѣстѣ съ Альтшулемъ надъ критической температурой растворовъ *твердыхъ* тѣлъ.

---

[1]) R. Knietsch, Lieb. Ann. 259, 116 (*1890*); Zeitschr. phys. Chem. 16, 731 (*1895*).

[2]) Pictet u. Altschul, Zeitschr. phys. Chem. 16, 26 (*1895*); Compt. Rend. 120, 43 (*1895*).

[3]) Pictet, Compt. Rend. 120, 64 (*1895*).

Таблица 4.

Растворитель.	Раств. вещество.	Концентрація.	Крит. температура.	Повышеніе.
Эфиръ.	Борнеолъ.	2%	197°	8°
»	Цинеолъ.	2%	193°	4°
»	Терпинолъ.	2%	197°	8°
»	Борнеолъ.	45%	296°	107°
»	Фенолъ.	2%	201°	12°
»	Гваяколъ.	2%	195°	6°
»	Іодъ.	$3^1/_3$%	193°	5°
Хлористый этилъ.	Борнеолъ.	2%	191°	10°

Изслѣдованъ и растворъ ализарина въ спиртѣ. Ниже критической температуры паръ безцвѣтенъ; при 240° менискъ исчезаетъ, и окраска быстро распространяется по всей трубочкѣ (по аналогіи съ опытами Виллара нужно и въ этомъ случаѣ кажущуюся безцвѣтность пара приписать недостаточной диффузіи раствореннаго вещества). И Пиктэ объясняетъ явленія растворимости гипотезой (составленной имъ же еще въ 1877 г.), по которой жидкость существуетъ какъ таковая и выше критической температуры, но въ состояніи маленькихъ жидкихъ капель («vesicules»), разсѣянныхъ въ парѣ.

Опыты надъ вліяніемъ примѣсей на критическую температуру привели Книтша къ слѣдующему предположенію.

«Es drängt sich die interessante Frage auf, ob nicht die Veränderung der kritischen Temperatur irgend eines Lösungsmittels durch eine andere Substanz ebenso einer Gesetzmässigkeit unterliegt und ein Mittel zur Bestimmung der Molekulargrösse einer Substanz an die Hand giebt, wie dies in so fruchtbarer Weise von Raoult für den Schmelzpunkt der Essigsäure u. s. w. nachgewiesen worden ist.»

Отвѣтъ на этотъ вопросъ заключается въ нижеприведенныхъ опытахъ.

Наконецъ слѣдуетъ упомянуть объ опытахъ, которые предприняты были въ послѣднее время для освѣщенія вопроса о свойствахъ растворовъ при критической температурѣ. Это изслѣдованія электропроводности растворовъ при высокихъ температурахъ.

Франклинъ и Краусъ [1]) опредѣляли электропроводность растворовъ сѣры и нѣкоторыхъ солей въ жидкомъ амміакѣ при высокихъ температурахъ: они также не замѣтили никакого выдѣленія растворѣннаго вещества при повышеніи температуры, между тѣмъ какъ электропроводность при этомъ сильно падала; при сѣрѣ однако замѣтна проводимость тока и выше критической температуры. Въ прежней работѣ [2]) они замѣтили, что многія вещества (большей частью не-электролиты), почти не растворяющіяся въ амміакѣ при низкой температурѣ, легко переходятъ въ растворъ при нагрѣваніи.

Гагенбахъ [3]) также находитъ, что растворы нѣкоторыхъ солей въ сѣрнистомъ ангидридѣ проводятъ токъ при критической температурѣ, между тѣмъ какъ Вальденъ и Центнершверъ [4]) на основаніи своихъ изслѣдованій приходятъ къ заключенію, что «электропроводность растворовъ, какъ и поверхностное натяженіе, теплота испаренія и другія, характерныя для жидкаго состоянія свойства, при критической точкѣ практически равны нулю».

Причина этого кажущагося разногласія кроется въ различной чувствительности примѣненныхъ методовъ. Гагенбахъ работалъ съ чувствительнымъ гальванометромъ, а въ концѣ упомянутые авторы примѣняли обыкновенную, употребляемую для электролитовъ комбинацію Витстонова мостика съ телефономъ.

Во всякомъ случаѣ нѣтъ никакого сомнѣнія, что молекулярная электропроводность растворовъ сильно падаетъ съ повышеніемъ температуры и приближается къ предѣлу, который, если не равенъ нулю, то во всякомъ случаѣ немного разнится отъ той величины, которая соотвѣтствуетъ, быть можетъ, и чистому растворителю.

3. **Критическія явленія въ смѣсяхъ.** Хотя изученіе смѣсей и не входитъ въ кругъ нашихъ опытовъ, спеціально предпринятыхъ для изслѣдованія растворовъ, все же эти обѣ группы имѣютъ такъ много общихъ признаковъ, что краткій обзоръ критическихъ явленій въ смѣсяхъ двухъ жидкостей является необходимымъ для пониманія критическихъ явленій растворовъ. Растворы, какъ частный случай смѣсей, представляютъ для изслѣдованія то удобство, что въ нихъ можно пренебречь нѣкоторыми величинами и сдѣлать

[1]) Franklin and Kraus, Amer. Chem. Journ. 24, 89 (*1900*).

[2]) Franklin and Kraus, Amer. Chem. Journ. 20 820, (*1898*).

[3]) Hagenbach, Physik. Zeitschr. 1, 481 (*1900*); Ann. d. Phys. [4] 5, 276 (*1901*); 8, 568 (*1902*); Eversheim, Ann. d. Phys. [4]. 8, 539 (*1902*).

[4]) Вальденъ и Центнершверъ, Изв. Имп. Акад. Наукъ [5] 15. 66 (*1901*). Zeitschr. phys. Chem. 39, 519 (*1902*).

такимъ образомъ наблюдаемыя въ нихъ явленія болѣе доступными для термодинамическаго изслѣдованія.

Въ дѣйствительности однако изученіе смѣсей опередило въ данномъ случаѣ изслѣдованіе растворовъ; въ особенности работы послѣднихъ лѣтъ [1]) (указанныя ниже) привели въ области смѣсей къ полному уясненію существующихъ отношеній.

Уже Эндрьюсъ [2]) не ограничился въ своихъ классическихъ работахъ одними чистыми жидкостями но подвергъ между прочимъ послѣдовательному изученію явленія въ нѣкоторыхъ смѣсяхъ угольнаго ангидрида съ азотомъ, наблюдаемыя при конденсаціи вблизи критической точки. При этомъ онъ натолкнулся на весьма интересное явленіе, которое долгое время оставалось неразъясненнымъ, хотя и подвергалось различнымъ толкованіямъ [3]). Если сжимать какую-либо газовую смѣсь изотермически, то—въ опредѣленныхъ границахъ температуръ—наблюдается слѣдующее: при опредѣленномъ давленіи появляется первая капля жидкости; эта жидкая фаза увеличивается затѣмъ съ возрастаніемъ давленія, не заполняя однако всей трубки. Достигнувъ извѣстнаго максимума, объемъ жидкости уменьшается и исчезаетъ при опредѣленномъ высшемъ давленіи. Обратное происходитъ при расширеніи. Эти явленія: испареніе при повышеніи давленія и сжиженіе при пониженіи давленія, которыя уже раньше наблюдали Калльетэ [4]) и Ванъ деръ Ваальсъ [5]), были позднѣе названы Кюненомъ [6]) ретрограднымъ испареніемъ и ретроградной конденсаціей.

Въ 1880 г. Страусъ [7]) опредѣлилъ въ лабораторіи Авенаріуса критическія температуры смѣсей спирта съ эфиромъ. Онъ нашелъ, что критическая температура смѣси лежитъ между критическими температурами составныхъ частей и можетъ быть вычислена изъ послѣднихъ на основаніи правила смѣшенія. Если α и β

---

[1]) Полную литературу по этому вопросу читатель найдетъ въ работѣ Caubet, Zeitschr. phys. Chem. 40, 265 (*1902*); Thèse, Paris. *1901.*

[2]) Andrews, Phil. Mag. [5] 1, 78 (*1876*); Proc. Roy. Soc. 24, 455 (*1876*); 40, 254 (*1886*); Phil. Trans. 178, 45 (*1887*).

[3]) Jamin, Compt. Rend. 96, 1448 (*1883*); Cailletet et Colardeau, Compt. Rend. 108, 1280 1889; Van der Waals, Arch. Néerl. 24, 54 (*1891*); Kuenen, Arch. Néerl. 26, 374 (*1893*).

[4]) Cailletet, Compt. Rend. 90, 210 (*1880*); Cailletet et Hautefeuille, Compt. Rend. 92, 901 (*1881*); 96, 1448 (*1883*).

[5]) Van der Waals, Kontinaität, стр. 143, Лейпцигъ *1881.*

[6]) Kuenen, loc. cit.

[7]) О. Страусъ, Ж. Р. Х. О. 12, (2), 207 (*1880*).

объемы употребленныхъ для смѣси жидкостей, τ_1 и τ_2—ихъ критическія температуры, то критическая температура смѣси $T_г$ можетъ быть вычислена по слѣдующей формулѣ:

$$T_г = \frac{\alpha\tau_1 + \beta\tau_2}{\alpha + \beta}$$

На основаніи этой формулы автору удалось изъ наблюденій критическихъ температуръ нѣкоторыхъ смѣсей спирта съ водой [1]) предсказать критическую температуру воды.

Вскорѣ за этимъ лично произведенныя измѣренія привели Павлевскаго [2]) къ тождественному результату, подтвержденному имъ на цѣломъ рядѣ смѣсей (спирта съ эфиромъ, анилина съ эфиромъ, спирта съ бензоломъ и др.).

Это же отношеніе подвергалось впослѣдствіи неоднократной провѣркѣ. Ансделль [3]), Ванъ деръ Ваальсъ [4]), Рамзай [5]) и Голицынъ [6]) нашли значительную разницу между наблюденными и вычисленными по вышеприведенной формулѣ величинами, а именно: найденныя величины всегда меньше теоретическихъ; Г. Шмидтъ [7]) же на основаніи обширнаго ряда измѣреній приходитъ къ заключенію, что правило Страуса и Павлевскаго вполнѣ подтверждается; полученныя разницы, отчасти положительныя, отчасти отрицательныя, объясняются съ одной стороны ошибками опыта, съ другой—разложеніемъ примѣненныхъ веществъ. Законъ Страуса признается и О. Д. Хвольсономъ [8])—съ оговоркой.

Дальнѣйшій шагъ въ этомъ направленіи исходитъ изъ чисто теоретическихъ соображеній, сдѣланныхъ двумя авторами. Съ одной стороны Ванъ деръ Ваальсъ [9]), руководствуясь обобщеніемъ извѣстнаго уравненія состоянія и формой т. наз. поверхности Ψ (поверхности свободной энергіи),—съ другой стороны Дюгемъ [10]) на осно-

---

[1]) О. Страусъ, Ж. Р. Х. О. 14, (2) 511 (*1882*).

[2]) Павлевскій, Kosmos, Львовъ, 6, 498 (*1881*), 7, 16 (*1882*); Berl. Ber. 15, 460 (*1882*).

[3]) Ansdell, Proc. Roy. Soc. 34, 113 (*1882*).

[4]) Van der Waals, Kontinuität, стр. 142 (*1881*), Лейпцигъ.

[5]) Ramsay. Proc. Roy. Soc. 31, 194 (*1880*).

[6]) Кн. Голицынъ, Wied. Ann. 41, 623 (*1890*).

[7]) C. G. Schmidt, Lieb. Ann. 266, 266 (*1891*).

[8]) Хвольсонъ. Курсъ физики, 3, стр. 599. Спб. *1899*.

[9]) van der Waals, Arch. Néerl. 24, 1 (*1891*); Zeitschr. phys. Chem. 5, 133 (*1890*); Kontinuität des gasf. u. flüss. Zustandes, II томъ, Лейпцигъ *1900*.

[10]) Duhem, Traité de mécanique chimique, томъ 4.

ваніи термодинамическаго потенціала и идей, высказанныхъ Гиббсомъ,—создали теорію критическихъ явленій въ смѣсяхъ.

Общность и многозначительность обѣихъ точекъ зрѣнія заключается въ томъ, что онѣ не ограничиваются отдѣльными состояніями, а разсматриваютъ совокупность явленій, большей частью съ помощью графическихъ методовъ [1]).

Работы Ванъ деръ Ваальса дали поводъ Кюнену [2]) прослѣдить въ цѣломъ рядѣ работъ [3]) частные случаи изотермъ и явленія конденсаціи смѣсей. Въ экспериментальномъ отношеніи большая заслуга Кюнена состоитъ въ томъ, что онъ впервые примѣнилъ принципъ перемѣшиванія содержимаго трубки посредствомъ т. наз. мѣшалки Кюнена; это способствовало разъясненію нѣкоторыхъ противорѣчій въ наблюденіяхъ, сдѣланныхъ предшествовавшими авторами [4]). Правило Страуса и Павлевскаго онъ находитъ несогласнымъ съ фактами и замѣчаетъ, что подобнаго рода законъ не вытекаетъ изъ теоріи Ванъ деръ Ваальса.

На точку зрѣнія Дюгема сталъ Кобэ [5]): онъ произвелъ систематическіе опыты съ тремя смѣсями: углекислоты съ сѣрнистымъ ангидридомъ, углекислоты съ хлористымъ метиломъ и хлористаго метила съ сѣрнистымъ ангидридомъ. Съ удивительной ясностью онъ изложилъ выступающія здѣсь явленія.

Намъ придется въ дальнѣйшемъ неоднократно ссылаться на работы Кобэ, а именно въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ окажется желательнымъ, установить связь между растворами и общимъ случаемъ—смѣсей.

4. **Методъ изслѣдованія.** Вся задача сводилась къ измѣренію разницъ температуръ. Предвидѣлось, что простѣйшія отношенія должны выступить въ сильно разбавленныхъ растворахъ, въ которыхъ—по существу—трудно было ожидать значительныхъ измѣненій температуры. Въ виду этого пришлось выра-

---

[1]) Изложеніе разницы взглядовъ Ванъ деръ Ваальса и Дюгема можно найти у Кобэ, Zeitschr. phys. Chem. 40, 263 (*1902*); Кюненъ, Zeitschr. physik. Chem. 41, 43 (*1902*).

[2]) Kuenen, Arch. Néerl. 26, 354 (1893); Zeitschr. phys. Chem. 11, 1 (*1893*).

[3]) Kuenen, Zeitschr. phys. Chem. 24, 4 (*1897*); 27, 4 (*1901*); Kuenen und Robson, Zeitschr. phys. Chem. 28, 2 (*1899*); Phil. Mag. (6) 3 622; 4 116, 149 (*1901*).

[4]) Pictet, Compt. Rend. 100, 329 (*1885*), Wróblewski, Wied. Ann. 26, 134 (*1885*), Dewar, Proc. Roy. Soc. 30, 538 (*1880*).

[5]) Caubet, Compt. Rend. 130, 167, 828 (*1900*); 131, 108, 1200 (*1900*); 132, 128 (*1901*); Zeitschr. phys. Chem. 40, 257 (*1902*); Thèse, Paris. *1901*.

ботать методъ, который позволилъ бы измѣрять и незначительныя разницы температуръ съ достаточной точностью. Обращено было вниманіе на слѣдующіе пункты:

1. На возможное устраненіе загрязненій растворителя, такъ какъ извѣстно [1]), что критическая температура весьма чувствительна по отношенію къ малѣйшимъ примѣсямъ. О способахъ очищенія растворителей будетъ упомянуто въ спеціальной части; здѣсь можно указать только на то, что для контроля неизмѣняемости растворителя—въ началѣ и въ концѣ каждаго ряда опытовъ провѣрялась его критическая температура (см. таблицы 6 и 25).

2. На равномѣрность температуры бани. Воздушныя бани, примѣнявшіяся, напр., Альтшулемъ [2]) съ большимъ успѣхомъ, не удовлетворяютъ въ достаточной степени этому условію [3]) въ силу слишкомъ незначительной теплоемкости и плохой теплопроводности воздуха. Пришлось поэтому примѣнять исключительно жидкія бани, которыя нагрѣвались электрическимъ токомъ.

3. На точное опредѣленіе температуры бани; примѣнялись: два термометра съ произвольнымъ наполненіемъ ртутью, дѣленные на $^1/_{20}$-ыя доли градуса отъ—Кэлера и Мартини въ Берлинѣ; шкала каждаго изъ этихъ термометровъ обнимала 8°; кромѣ того—дѣленный на $^1/_{10}$-ыя доли градуса термометръ отъ 100° до 150° и такой же термометръ отъ 150° до 200°, оба отъ фирмы Гёце въ Лейпцигѣ. Всѣ эти термометры были сравнены съ нормальнымъ термометромъ, дѣленнымъ на $^1/_2$°, и провѣреннымъ въ Physikalisch technische Reichsanstalt въ Шарлоттенбургѣ. Поправка относительно нормальнаго термометра производилась, однако, только при опредѣленіи критической температуры чистаго растворителя, такъ какъ ошибка при отсчитываніи нормальнаго термометра гораздо больше, чѣмъ въ примѣненныхъ термометрахъ; впрочемъ, эта поправка не имѣетъ значенія при опредѣленіи разницъ температуръ. Упомянутая выше провѣрка критической температуры чистаго растворителя гарантировала въ полной степени неизмѣняемость «нулевой точки» во время опытовъ. Такъ какъ термометры были слишкомъ длинны для того, чтобы быть вполнѣ погружены въ баню, то они погружались лишь на столько, чтобы мениcкъ ртути выступалъ немного надъ краемъ бани. Если же и менискъ ртути

[1]) Knietsch, Lieb. Ann. 259, 116 (*1890*); Zeitschr. phys. Chem. 16, 731 (*1895*); Pictet und Altschul, Zeitschr. phys. Chem. 16, 26 (*1895*).

[2]) Altschul, Zeitschr. phys. Chem. 11, 577 (*1893*).

[3]) Ostwald-Luther, Hand- u. Hilfsbuch, стр. 183; Лейпцигъ, *1902*.

находится въ нагрѣтой банѣ, то ртуть перегоняется въ верхнюю, холодную часть капилляра, что ведетъ къ громаднымъ ошибкамъ и даже всю точность опытовъ сводитъ къ иллюзіи. Поправка на выступающій столбикъ ртути не принималась въ разсчетъ.

4. На основательное перемѣшиваніе содержимаго трубки. Опыты Голицына и Вилипа [1]), а также въ новѣйшее время изслѣдованія И. Траубе [2]) установили, что при критической температурѣ и даже на нѣсколько градусовъ выше ея—жидкости въ различныхъ своихъ слояхъ показываютъ различныя плотности, при чемъ разницы между послѣдними могутъ достигать 14—35 и даже больше процентовъ; при хорошемъ смѣшиваніи эти разницы пропадаютъ, и вещество представляется совершенно однороднымъ. На основаніи этихъ опытовъ, Голицынъ былъ въ правѣ утверждать относительно чистыхъ веществъ, «что температура дѣйствительнаго появленія мениска при охлажденіи лежитъ ниже, и даже значительно ниже, нежели истинная критическая температура вещества» и что, «слѣдовательно, оптическій методъ въ его обыкновенной формѣ приводитъ къ невѣрнымъ величинамъ критической температуры» [3]). Тѣмъ болѣе, это должно, конечно, имѣть мѣсто въ растворахъ, гдѣ поверхностное испареніе растворителя, обусловливая значительныя разницы концентраціи въ трубочкѣ, способствуетъ, въ свою очередь, неточности опредѣленій критической температуры [4]).

5. На правильное наполненіе трубочекъ. Для чистыхъ веществъ извѣстно, что количество вещества, введенное въ трубочку, имѣетъ опредѣленное [5]), хотя часто едва замѣтное [6]) вліяніе на температуру исчезновенія и появленія мениска. При растворахъ же, какъ свидѣтельствуютъ ниже приведенные опыты [7]),

---

[1]) Голицынъ, Wied. Ann. 50, 540 *(1893)*; Голицынъ и Вилипъ, Изв. Имп. Акад. Наукъ, Спб. [5], **11**, 117 *(1899)*.

[2]) I. Traube, V международный съѣздъ прикл. химіи, секція X; Traube u. Teichner, Zeitschr. f. Elektroch. 9, 619 *(1903)*.

[3]) Голицынъ, Wied. Ann. 50, 544 *1893*.

[4]) Kuenen, Arch. Néerl. 26, 354; Zeitschr. phys. Chem. **11**, 40 *(1893)*.

[5]) Столѣтовъ Зап. Общ. Люб. Естествозн. 5, 1 *(1892)*; Phys. Revue Graetz 2, 44, *(1892)*. Ж. Р. Ф. О. 25, [2], 303 (1893); **26**, [2], 26, *1894*; Хвольсонъ, Курсъ Физики, 3, 596; Спб. *1899*.

[6]) Ramsay, Proc. Roy. Soc. 30, 323 (1880); **31**, 194 *(1880)*; Hannay, Proc. Roy. Soc., 30, 484 *(1880)*; Battelli, Ann. ch. phys. [6] 29, 400 *(1893)*, Galitzine, loc. cit.

[7]) Ср. стр. 788.

это вліяніе принимаетъ гораздо болѣе значительные размѣры,—тѣмъ большіе, чѣмъ концентрированнѣе примѣненный растворъ. Потому при наполненіи трубочекъ обращено вниманіе на то, чтобы менискъ исчезалъ въ средней части испытательной трубки. Въ послѣдующихъ опытахъ указано отношеніе количества вещества къ объему трубочки, а также поясненъ стрѣлкой родъ исчезновенія и появленія мениска. Оказалось, что вліяніе наполненія далеко превышаетъ всѣ другія вліянія, упомянутыя въ пунктахъ 1 до 4. Упущеніе изъ виду этого обстоятельства можетъ совершенно измѣнить картину изслѣдуемыхъ явленій. Съ другой стороны, выполненіе этого условія является весьма затруднительнымъ, такъ какъ количество вещества, необходимое для того, чтобы при критической температурѣ менискъ исчезалъ и появлялся въ средней части трубки, зависитъ и отъ природы и отъ концентраціи раствореннаго вещества. Систематическое изслѣдованіе вліянія наполненія на критическую температуру во всѣхъ случаяхъ и при всѣхъ концентраціяхъ чрезмѣрно увеличило бы количество требуемыхъ опытовъ; такое изслѣдованіе произведено только въ отдѣльныхъ случаяхъ, чтобы общій характеръ этого феномена поставить внѣ сомнѣнія; во всѣхъ же остальныхъ случаяхъ приходилось пробовать до тѣхъ поръ, пока не получилось достаточное количество положительныхъ результатовъ.

5. Аппаратъ. Выше приведеннымъ условіямъ удовлетворяетъ слѣдующій аппаратъ (рис. 1 табл. VI). Четырехугольный стеклянный сосудъ, *B* (аккумуляторный стаканъ [1]), 15 сант. длины, 12 сант. ширины и 20 сант. вышины, ставится во внѣшній такой же формы стеклянный сосудъ *A* (21 сант. длины, 15 сант. ширины и произвольной вышины). Сосудъ *B* покоится на пробковомъ кольцѣ. Край внутренняго сосуда выступаетъ на 2 сант. надъ краемъ сосуда *A*. Этотъ послѣдній закрывается крышкой изъ азбестовой папки, въ которой сдѣланъ четырехугольный вырѣзъ, отвѣчающій размѣрамъ сосуда *B*. Внутренній сосудъ содержитъ жидкость (параффиновое масло); слой воздуха, заключенный между *A* и *B*, уменьшаетъ потерю теплоты сосуда *B*. Вся система въ свою очередь помѣщается въ чашку изъ эмалированнаго желѣза, назначеніе которой—собрать на случай взрыва содержимое бани. За сосудомъ ставилась электрическая лампа.

---

[1]) Толстостѣнные стеклянные сосуды выдерживаютъ превосходно внутреннее нагрѣваніе электрическимъ токомъ; можно также пользоваться обыкновенными бутылками съ широкимъ горломъ.

Нагрѣванiе бани происходило электрическимъ токомъ. Этотъ родъ нагрѣванiя, кромѣ легкости регулированiя и прекраснаго распредѣленiя теплоты, имѣетъ еще то неоцѣнимое преимущество, что исключаетъ возможность воспламененiя жидкости въ банѣ въ случаѣ взрыва; при этомъ происходитъ только замыканiе тока, вслѣдствiе котораго сгораетъ предохранитель.

Нагрѣватель. 8 метровъ никелиновой проволоки, съ дiаметромъ въ 0,25 сант., наматывается спирально на соотвѣтственно согнутую стеклянную палочку, и полученный такимъ образомъ нагрѣватель погружается въ баню. Свободные, выходящiе изъ масла концы проволоки закручиваются вдвое, чтобы избѣжать горѣнiя масла. Эти концы соединены съ полюсами электрическаго тока, напряженiемъ въ 110 вол. Въ цѣпь включенъ реостатъ съ перемѣнными сопротивленiями. Выключая послѣднiя можно получить токъ приблизительно въ 8 амп., который въ состоянiи въ теченiе 15—20 минутъ нагрѣть баню отъ комнатной температуры до 160°. Посредствомъ введенiя соотвѣтственныхъ сопротивленiй, можно достичь медленнаго нагрѣванiя или же медленнаго охлажденiя бани. Небольшой амперметръ служитъ для контроля силы тока.

Перемѣшиванiе содержимаго бани достигалось посредствомъ обыкновеннаго бурава, 12 сант. длины и 3 сант. дiаметра, который приводился въ быстрое вращенiе водяной турбиной. Благодаря воздушной изоляцiи бани, температура въ различныхъ мѣстахъ была совершенно равномѣрной, въ чемъ убѣдились особыми испытанiями.

Прикрѣпленiе испытательныхъ трубочекъ. Въ небольшую пробку пропущена короткая стеклянная трубочка, 6 мм. дiаметра; послѣдняя надѣта на короткое колѣно изогнутой стеклянной палочки *A* (рис. 2 табл. VI), вокругъ которой она можетъ свободно вращаться вмѣстѣ съ пробкой. На поверхности пробки сдѣланъ вырѣзъ, въ которомъ покоилась испытательная трубочка. Послѣдняя прикрѣплялась къ пробкѣ крѣпкой хлопчатобумажной нитью; къ обоимъ концамъ испытательной трубочки прикрѣплялись длинныя нити. Онѣ служили для качанiя трубочки.

Термометръ. Въ банѣ находились два термометра: одинъ, обыкновенный, дѣленный на цѣлые градусы, находился тамъ постоянно: онъ служилъ для опредѣленiя приблизительной температуры; второй-же, точный [1]), опускался лишь во время измѣренiя.

---

[1]) См. стр. 754.

Жидкость въ банѣ. Какъ жидкость для бани примѣнялись: насыщенный растворъ хлористаго кальція, глицеринъ, вазелиновое масло и, наконецъ, жидкое параффиновое масло. Примѣняемая жидкость должна удовлетворять слѣдующимъ условіямъ: она должна быть трудно летуча; должна выдерживать продолжительное нагрѣваніе, сохраняя прозрачность; должна быть непроводникомъ электричества (если нагрѣваніе происходитъ посредствомъ электрическаго тока); должна быть химически индифферентной, дешева и, наконецъ, не застывать при комнатной температурѣ.

Насыщенный растворъ хлористаго кальція употреблялся при газовомъ нагрѣваніи. Онъ оказался совсѣмъ неудобнымъ, вслѣдствіе образованія коры при нагрѣваніи и затвердѣванія при охлажденіи.

Глицеринъ очень постояненъ при нагрѣваніи на пламени и выдерживаетъ температуру выше 200°; для электрическаго же нагрѣванія является непригоднымъ вслѣдствіе значительной электропроводности, особенно, если онъ не чистъ. Къ тому же никелиновая проволока распыляется въ немъ отъ дѣйствія тока: получается коллоидальный растворъ, совсѣмъ непрозрачный. Аналогичное отношеніе къ глицерину показываетъ и платиновая проволока.

Вазелиновое масло (изъ русской нефти) хорошо служитъ для температуръ до 140°. При высшихъ же температурахъ оно дѣлается въ теченіе короткаго времени совершенно темнымъ.

Параффиновое масло является лучшей жидкостью для бани, хотя при очень продолжительномъ нагрѣваніи и оно чернѣетъ.

Вазелиновое, а также и параффиновое масло можно послѣ потемнѣнія опять сдѣлать пригоднымъ къ употребленію обработкой сѣрной кислотой, ѣдкимъ натромъ и водой и высушиваніемъ посредствомъ теплаго воздуха.

Защита отъ взрыва. Хотя испытательныя трубочки подвергались всегда передъ опытомъ пробѣ на устойчивость въ воздушномъ шкафчикѣ, [1]) все же случалось (при растворахъ въ аммiакѣ), что онѣ при нагрѣваніи въ жидкой банѣ взрывали. При этомъ всегда лопался внутренній сосудъ, несмотря на свою толщину; наружный же сосудъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ выдерживалъ взрывъ, въ другихъ лопался. Бо́льшая часть жидкости собиралась въ такомъ случаѣ въ чашкѣ. Непріятнымъ послѣдствіемъ взрыва могло бы быть воспламененіе жидкости; однако, благодаря вышеупомянутому приспособленію, этого не произошло ни разу. Опыты всегда произво-

---

[1]) См. стр. 760.

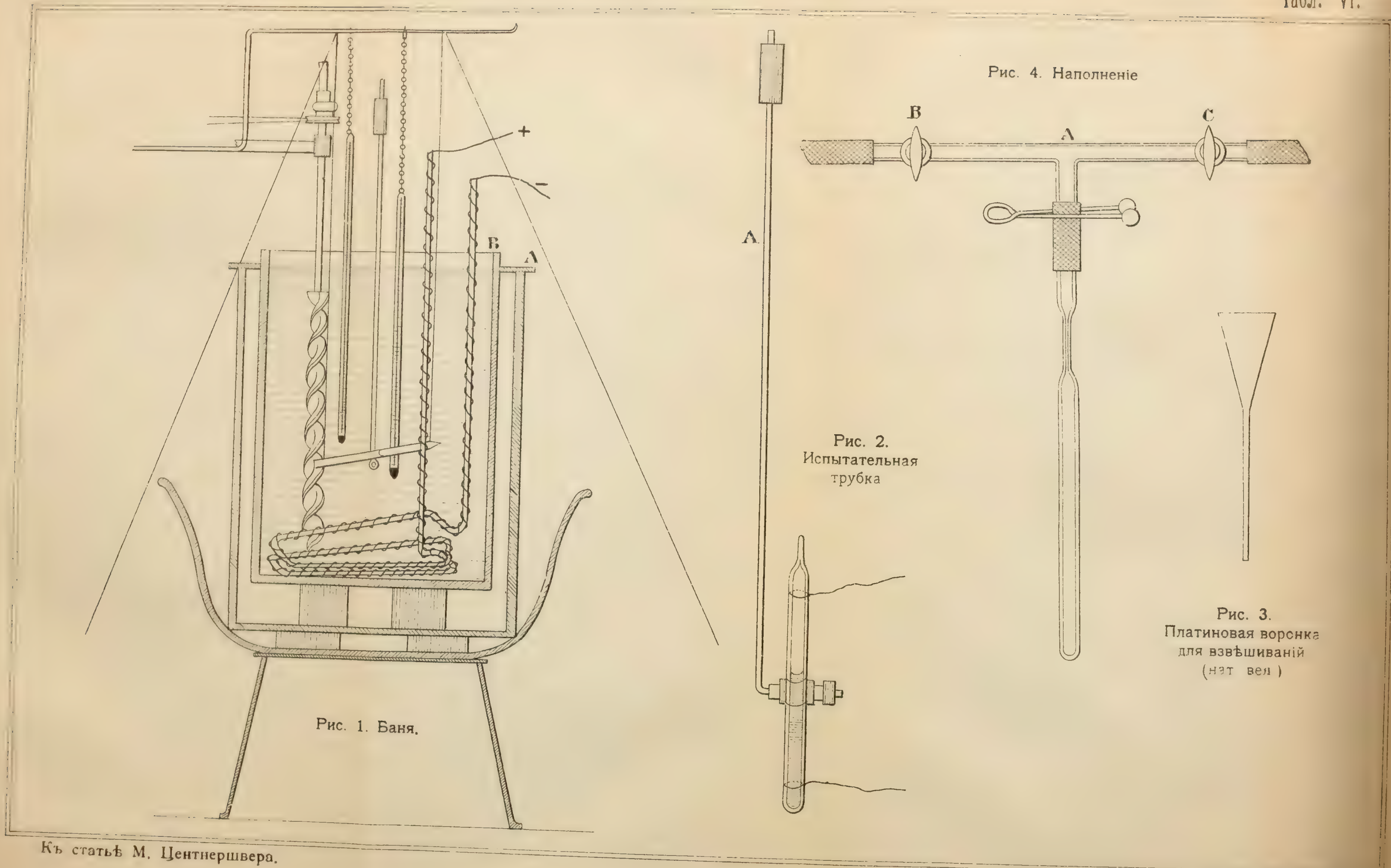


Рис. 1. Баня.

Рис. 2. Испытательная трубка

Рис. 3. Платиновая воронка для взвѣшиваній (нат вел)

Рис. 4. Наполненіе

Къ статьѣ М. Центнершвера.

Автолит. Ф. Кремера. Спб.

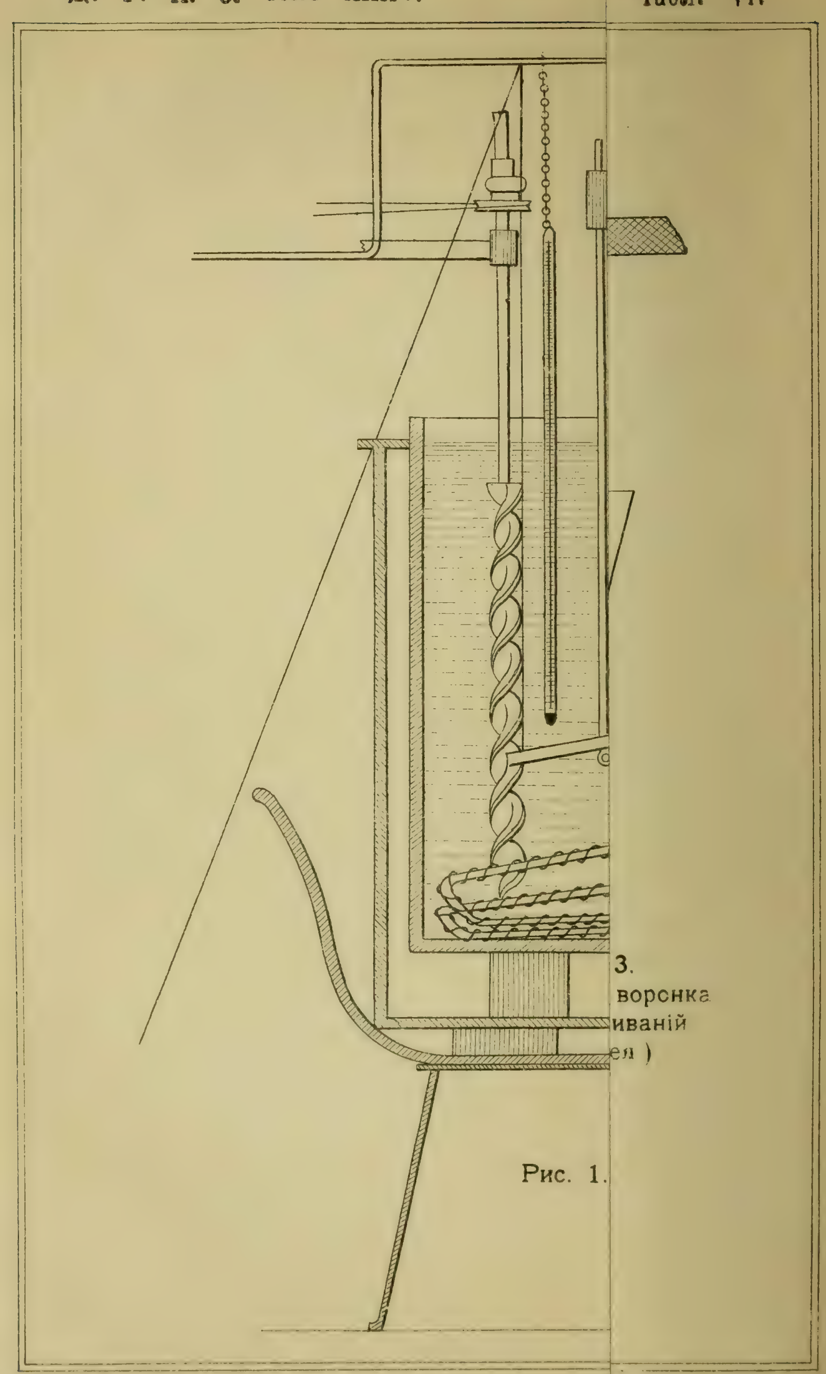


Рис. 1.

Къ статьѣ М. Центнершвера.

Ф. Кремера, Спб.

дались въ тягѣ. Наблюдатель былъ при этомъ защищенъ двойнымъ щитомъ изъ толстаго стекла [1]). При опусканіи испытательной трубочки въ нагрѣтую баню, а также и при выниманіи ея, не мѣшаетъ защищать глаза предохранительными очками, а руки перчатками.

6. **Наполненіе испытательныхъ трубочекъ.** Примѣнялись трубочки изъ іенскаго стекла, длиною въ 13 см. и, смотря по испытываемому давленію, различнаго внутренняго и наружнаго діаметра. Наблюденіе Штока и Гофмана, [2]) что толщина трубочекъ часто преувеличивается, я могу вполнѣ подтвердить. Давленіе въ 80 атмосферъ выдерживаютъ трубочки въ $1^1/_2$ мм. толщины даже при высокой температурѣ и даже въ томъ случаѣ, если внутренній ихъ діаметръ достигаетъ 7 мм. При амміакѣ, однако, критическое давленіе котораго достигаетъ 115 атмосферъ, [3]) и который, быть можетъ, и химически дѣйствуетъ на стекло, пришлось примѣнять трубочки, толщина стѣнокъ которыхъ равнялась 2—2,5 мм. при 3 мм. внутренняго діаметра. Тѣмъ не менѣе и въ этомъ случаѣ происходили иногда неудачи.

Трубки, предварительно очищенныя отъ пыли химически или механически (посредствомъ ваты), запаивались кругло въ нижнемъ концѣ. Родъ очистки оказался безъ вліянія какъ на устойчивость, такъ и по отношенію къ получаемымъ результатамъ.

Такъ какъ опыты производились съ разбавленными растворами, то приходилось отвѣшивать незначительныя количества вводимаго въ трубочку вещества съ достаточной точностью. Вводимое вещество взвѣшивалось на маленькой воронкѣ, сваренной изъ платины, оттуда переводилось въ трубочку; количество вещества опредѣлялось изъ разницы вѣсовъ платиновой вороночки (рис. 3 табл. VI). Примѣняемые вѣсы были прекрасные, точные вѣсы изъ мастерской Рюпрехта въ Вѣнѣ. Ихъ чувствительность была такъ установлена, что 1 миллигр. вызывалъ колебаніе на 10 дѣленій. Такимъ образомъ, можно было взвѣсить 3 мгр. съ точностью до 1%. Бо́льшая точность оказалась излишней.

Трубочка съ содержимымъ веществомъ вытягивалась въ соотвѣтственномъ мѣстѣ въ толстостѣнный капилляръ, затѣмъ взвѣшивалась и соединялась посредствомъ толстостѣнной каучуковой трубочки

---

[1]) Каталогъ Альтманна.

[2]) Stock und Hofmann, Berl. Ber. 36. 895 (*1903*).

[3]) Landolt und Börnstein, Tabellen, стр. 85, Берлинъ *1894*.

съ Т-образной стеклянной трубкой *A* (рис. 4 табл. VI); одно развѣтвленіе послѣдней (*B*) соединено съ манометромъ и водянымъ насосомъ, другое-же (*C*)—съ резурвуаромъ, содержащимъ газъ въ жидкомъ или растворенномъ видѣ. Послѣ того, какъ воздухъ былъ по возможности удаленъ изъ трубочки многократнымъ высасываніемъ и наполненіемъ газа, трубочка погружалась въ охладительную смѣсь; въ ней конденсировалось нѣсколько капель растворителя.

Осторожнымъ открытіемъ крана *B* эти капли испарялись, выгоняя такимъ образомъ остатокъ воздуха, заключеннаго въ порошкѣ. Эта операція должна совершаться весьма осторожно, дабы не потерять вещества. Тогда только въ трубочкѣ конденсировалось соотвѣтственное количество газа, до отмѣченной высоты; капилляръ запаивался, и, когда трубочка принимала температуру окружающей среды, она взвѣшивалась вмѣстѣ съ капилляромъ съ точностью до 0,001 гр.

7. Постановка опытовъ. Выше описаннымъ образомъ приготовлялась обыкновенно серія изъ 30 трубочекъ съ различными веществами и различной концентраціи.

Опредѣлялось приблизительное отношеніе объема жидкости къ объему трубки измѣреніемъ длины столба жидкости и длины всей трубки.

Затѣмъ трубочки снабжались осью и нитками и подвергались испытанію въ обыкновенномъ воздушномъ шкафчикѣ, въ передней и задней стѣнкахъ котораго находились окошки изъ слюды. Обыкновенный термометръ показывалъ приблизительную температуру, до которой производилось нагрѣваніе.

Для избѣжанія поврежденія слюды и термометра отъ происходившихъ взрывовъ, окошки и термометръ защищались металлической сѣткой. Кромѣ того, оказалось полезнымъ отъ времени до времени взбалтывать трубку.

Пока испытаніе трубки продолжалось, масляная баня нагрѣвалась предварительно до температуры, лежащей на 30° ниже предполагаемой критической температуры раствора. Затѣмъ трубочка погружалась (съ принятіемъ мѣръ предосторожности) въ нагрѣтую баню; передъ баней ставилось предохранительное стекло и нагрѣваніе производилось полнымъ электрическимъ токомъ до совершеннаго исчезновенія мениска. Послѣ этого токъ прерывался и баня охлаждалась, пока менискъ не появлялся снова. Тогда только погружался точный термометръ, и нагрѣваніе производилось медленно, что достигалось включеніемъ соотвѣтственныхъ сопротивленій. Скорость нагрѣванія равнялась приблизительно 0,1° въ минуту. Критическая тем-

пература опредѣлялась всегда при нагрѣваніи и (тоже медленномъ) охлажденіи.

По окончаніи опыта вынимался сначала термометръ, затѣмъ трубочка (снова съ мѣрами предосторожности). Баня скоро охлаждалась изогнутой трубкой, черезъ которую протекала холодная вода, послѣ чего производился слѣдующій опытъ. Продолжительность одного опыта равна приблизительно 30 минутамъ.

Съ каждымъ веществомъ опредѣленіе критической температуры повторялось по крайней мѣрѣ одинъ разъ послѣ того, какъ растворъ даннаго вещества былъ подвергнутъ продолжительному нагрѣванію; такимъ образомъ, исключалась возможность медленнаго измѣненія растворителя и растворённаго вещества во время опыта. Реакціи скорыя, въ которыхъ равновѣсіе могло наступить за время перваго опредѣленія, не были однако, такимъ образомъ, исключены [1]).

8. **Нѣсколько словъ о критическихъ явленіяхъ въ взбалтываемыхъ жидкостяхъ.** Критическія явленія, наблюдаемыя въ взбалтываемыхъ трубочкахъ, существенно разнятся отъ тѣхъ, которыя обыкновенно наблюдаются, если трубочка остается въ покоѣ [2]).

Если трубку, отчасти наполненную жидкостью и оставленную въ покоѣ, нагрѣвать до критической температуры и выше, то—какъ извѣстно [3])—граница между жидкостью и паромъ становится все туманнѣе и, наконецъ, исчезаетъ, вообще говоря, въ какомъ-либо мѣстѣ трубочки. При охлажденіи появляются: сначала характерная коричневая окраска [4]) газа, затѣмъ—туманъ, и, въ концѣ, ясный менискъ.

Мѣсто исчезновенія и появленія мениска зависитъ по Голицыну [5]) отъ того, что испытывала трубочка раньше: отъ температуры, до какой она ранѣе нагрѣвалась, равно какъ и отъ продолжительности самаго нагрѣванія.

Рамзай [6]) описываетъ слѣдующій опытъ:

«Erhitzt man ganz reinen Aether in einem ringförmigen Rohr bis 193°, so sieht man seine Oberfläche fast ganz flach werden. Bei

---

[1]) Ср. стр. 790.

[2]) Gouy, Compt. Rend. **116**, 1289 (*1893*); Wesendonck, Naturw. Rundsch. 9, 209 (*1894*); Zeitschr. phys. Chem. 15. 262 (*1894*); Kuenen, Bbl. **18**, 992 (*1894*); Голицынъ и Вилипъ, Изв. Имп. Ак. Наукъ, Спб. (5) **11**, 117 (*1899*).

[3]) Хвольсонъ, Курсъ Физики, Спб. *1899*; 3, стр. 592.

[4]) Altschul, Zeitschr. phys. Chem. **11**, 579 (*1893*).

[5]) Голицынъ, Wied. Ann. 50, 536 (*1893*).

[6]) Ramsay, Zeitschr. physik. Chem. **14**, 486 (*1894*).

193,5° sieht man sie immer noch, doch fängt sie an sich auszubreiten, und neblig zu werden. Bläst man jetzt auf die eine Seite des Mantels, so bemerkt man sogleich ein plötzliches Sinken im anliegenden Zweige des Rohres und ein entsprechendes Steigen auf der anderen Seite, welches oftmals 3 bis 4 centim. beträgt... Lässt man wieder die Temperatur konstant werden, so sieht man einen blauen Nebel, welcher, mit dem Polariskop untersucht, bei senkrechtem Lichtstrahl die Anwesenheit von flüssigen Teilchen zeigt, welche das Licht polarisieren... Dies ist jedoch immer noch nicht die kritische Temperatur, was leicht zu ersehen ist, denn man kann Partikelchen von Flüssigkeit erkennen... Die kritische Temperatur lässt sich aber aus der Kurve der Dichtigkeiten berechnen».

Совсѣмъ другое наблюдается, если трубку съ испытуемой жидкостью взбалтывать. При нагрѣваніи до критической температуры жидкости замѣчается постоянное передвиженіе мениска къ низу или къ верху трубки, смотря по количеству жидкости, находящемуся въ трубочкѣ: при опредѣленной температурѣ менискъ исчезаетъ въ верхнемъ или въ нижнемъ концѣ трубки. Обратное происходитъ при медленномъ охлажденіи: при опредѣленной температурѣ замѣчается появленіе другой фазы: или въ видѣ жидкой капли въ нижней части трубки, въ томъ случаѣ если жидкости взято мало, или же въ видѣ маленькаго пузырька пара, если жидкости взято много. Температура появленія мениска вообще немного ниже температуры его исчезновенія и ниже критической температуры. Дюгемъ [1]) очень удачно назвалъ первый случай (когда въ трубочкѣ появляется первая жидкая капля) точкой росы («point de rosée»), второй случай (появленіе или исчезновеніе пузырька пара) точкой кипѣнія («point d'ébullition»). Точка росы и точка кипѣнія зависятъ отъ наполненія трубки, а слѣдовательно отъ давленія, существующаго въ ней въ данный моментъ.

Только въ томъ частномъ случаѣ, когда отношеніе количества жидкости къ объему трубочки точно или приблизительно равно критической плотности даннаго вещества, можно наблюдать критическія явленія.

При этомъ характерное облако появляется не только при охлажденіи, но и при нагрѣваніи.

---

[1]) Duhem, Mécanique chimique, 4. Названія, внесенныя Дюгемомъ въ науку, относятся собственно къ явленіямъ изотермическимъ; но повидимому можно ихъ обобщить и на данный случай.

А именно: если медленно нагрѣвать трубочку, соотвѣтственно наполненную, то замѣчается, что вблизи критической температуры раздѣлъ системы на двѣ фазы совершается все труднѣе: при температурѣ на нѣсколько десятыхъ градуса низшей, чѣмъ критическая, приходится уже ждать нѣсколько минутъ, пока жидкость соберется и образуется ясный менискъ.

При критической температурѣ почти совсѣмъ не удается достигнуть раздѣла обоихъ слоевъ. Если въ этотъ моментъ покачивать трубку, то замѣчается въ ней весьма характерное волненіе, извѣстное подъ названіемъ «переливанія тумана» [1]).

Очевидно, что въ этотъ моментъ плотность жидкости и пара до того близки другъ къ другу, что сила тяжести уже не можетъ больше ихъ раздѣлить. Нашъ глазъ однако до того чувствителенъ, что мы въ состояніи еще воспринять разницу коэффиціентовъ преломленія, доказывающую неоднородность системы. Облако представляетъ изъ себя эмульсію сжатаго пара въ жидкости, нагрѣтой до критической температуры.

Если нагрѣвать выше, то облако дѣлается свѣтлѣе и исчезаетъ: остается только характерная коричневая окраска, которая по существу—быть можетъ—близка къ явленію опалесценціи ж и д к и х ъ смѣсей вблизи критической точки, изслѣдованному въ послѣднее время Фридлендеромъ [2]). Наконецъ исчезаетъ и окраска.

При охлажденіи наступаютъ тѣ же явленія, только въ обратномъ порядкѣ: сначала коричневая окраска, затѣмъ облако, затѣмъ менискъ, разграничивающій паръ отъ жидкости.

Температура исчезновенія облака точно совпадаетъ съ температурой появленія его. Это — истинная критическая температура.

Собственно говоря, описываемыя явленія не должны выступать въ иномъ случаѣ, какъ лишь тогда, если отношеніе вѣса жидкости къ объему трубочки при критической температурѣ т о ч н о равно критической плотности изслѣдуемаго вещества [3]). Этотъ случай однако въ практикѣ весьма невѣроятенъ, даже невозможенъ. Слѣдуетъ однако замѣтить, что это ограниченіе имѣетъ силу только въ

---

[1]) Wesendonck, Zeitschr. phys. Chem. 15, 262 (*1894*).

[2]) Friedländer, Zeitschr. phys. Chem. 38, 385 (*1901*). По Д. Коновалову опалесценція появляется тогда, когда значительныя измѣненія концентраціи могутъ быть вызваны ничтожной затратой работы; Ж. Р. Х. О. 34, 763 (*1902*); кажется, что теорію Коновалова можно примѣнить и къ критическимъ явленіямъ.

[3]) Столѣтовъ, Ж. Р. Ф. О. 25, [2] 303 (*1893*); 26, [2] 26 (*1894*); W. Meyerhoffer, Zeitschr. f. Elektroch. 8, 113 (*1902*).

томъ случаѣ, если бы система подвергалась безконечно медленному нагрѣванію, т. е. если бы мы могли держать критическую температуру совершенно постоянной въ продолженіе безгранично долгаго промежутка времени. На дѣлѣ это неосуществимо [1]).

Съ другой стороны извѣстно [2]), что при критической температурѣ коэффиціентъ расширенія жидкости [3]) равенъ безконечности

$$\frac{d\varphi}{d\vartheta} = \infty.$$

Отсюда слѣдуетъ, что безконечно малое приращеніе температуры вызываетъ значительное приращеніе объема жидкой фазы, и въ дѣйствительности вблизи критической температуры и замѣчаются самыя значительныя перемѣщенія мениска. Слѣдовательно, если мы нагрѣваемъ трубочку съ предѣльною скоростью, то переходимъ критическую температуру, не будучи въ состояніи слѣдить за перемѣщеніемъ мениска въ одну или другую сторону.

Практически допускаемый интервалъ наполненія трубочки, при которомъ можно наблюдать критическія явленія, приблизительно составляетъ $\pm 2^0/_0$ количества жидкости, заключенной въ трубочкѣ.

Изъ вышесказаннаго слѣдуетъ, что наблюденія критическихъ явленій въ трубочкахъ различнаго наполненія позволяютъ приблизительно опредѣлить и критическій объемъ жидкости: для этого слѣдуетъ только знать вѣсъ жидкости и вывѣрить объемъ трубочки. Но для точнаго опредѣленія критическаго объема этотъ способъ врядъ-ли можетъ оказаться успѣшнымъ (какъ впрочемъ и всякій непосредственный методъ опредѣленія объема) [4]), въ виду того обстоятельства, что какъ разъ въ рѣшительный моментъ (при критической температурѣ) мы имѣемъ дѣло съ самыми значительными перемѣщеніями мениска. Избѣжаніе этого неудобства и составляетъ именно превосходство экстраполяціоннаго метода Калльетэ и Матіаса [5]).

Тѣ же самыя явленія наблюдаются при критической температурѣ въ смѣсяхъ двухъ жидкостей, при условіи постояннаго перемѣшиванія содержимаго трубки.

---

[1]) Относительно вліянія силы тяжести см. Gouy, Compt. Rend. **115**, 720 (*1892*); **116**, 1289 (*1893*); **121**, 201 (*1895*); Kuenen, Bbl. **19**, 865 (*1895*).

[2]) Mathias, Compt. Rend. **115**, 35 (*1892*).

[3]) Подъ давленіемъ насыщеннаго пара ея.

[4]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, стр. 186; Лейпцигъ *1902*.

[5]) Mathias, Compt. Rend. **115**, 35 (*1892*); Cailletet et Mathias, Compt. Rend. **102**, 1202 (*1886*).

Кобэ [1]) слѣдующимъ образомъ описываетъ явленія, выступающія при изотермическомъ сжатіи смѣси углекислаго и сѣрнистаго газа. Температура опыта равнялась критической температурѣ данной смѣси.

«Tant que le volume spécifique est supérieur à la valeur 5,917 cc., le mélange est à l'état homogène de vapeur sèche. Pour cette valeur du volume spécifique, une goutte liquide apparaît, la vapeur est saturée. En diminuant le volume, la quantité de liquide augmente, et quand le volume spécifique tend vers la valeur 2,223 cc., tout en restant supérieur à cette valeur, la quantité de liquide est encore loin d'occuper la totalité du volume. Au moment précis, où le volume spécifique atteint la valeur 2,223 cc. [2]), pour le moindre mouvement de l'agitateur, la totalité du système passe brusquement à l'état homogène. Si on cesse l'agitation, la séparation du mélange en deux phases reparaît, pour disparaître dés qu'on agite de nouveau. En somme, le mélange est dans un état tel, qu'il lui est indifférent de prendre en totalité, sous le même volume et sous la même pression, soit l'état liquide, soit l'état de vapeur».

Тѣ же самыя явленія выступаютъ и при растворахъ. Работая при постоянномъ объемѣ всей системы (т. е. въ запаянной трубочкѣ), замѣчаемъ вблизи критической температуры при вращеніи трубки появленіе облака; при дальнѣйшемъ нагрѣваніи облако исчезаетъ, при охлажденіи снова появляется: все повторяется, какъ въ случаѣ одной чистой жидкости.

Если количество раствора слишкомъ мало, то жидкость исчезаетъ въ нижнемъ концѣ трубочки: получается «точка росы» раствора; если количество раствора слишкомъ велико, то исчезаетъ паръ въ верхней части трубочки: получается «точка кипѣнія» раствора при давленіи, вызываемомъ въ трубочкѣ при данной температурѣ.

Только интервалъ наполненій, въ которомъ удается наблюдать критическія явленія, въ растворахъ немного уже, чѣмъ въ чистой жидкости.

Если растворъ окрашенъ, то вблизи критической температуры замѣчается, что окраска передается постепенно и парообразной фазѣ; при критической температурѣ окраска у обоихъ — жидкости и пара—одинакова. Растворъ сохраняетъ цвѣтъ и выше критической

---

[1]) Caubet, Zeitschr. phys. Chem. 40, 271; Thèse. Paris, стр. 19 (*1901*).

[2]) 2,223 — критическій объемъ смѣси.

температуры и даже въ томъ случаѣ, когда и паръ растворителя и паръ раствореннаго вещества, сами по себѣ безцвѣтны, доказывая такимъ образомъ, что мы имѣемъ дѣло не съ простою смѣсью газовъ, но съ дѣйствительнымъ растворомъ даннаго вещества въ сильно сжатомъ газѣ [1]).

Глава II.

Амміакъ, какъ растворитель.

1. Исходныя вещества. При выборѣ растворителей я обратился сначала къ неорганическимъ жидкостямъ, при которыхъ разложеніе отъ нагрѣванія меньше всего вѣроятно. Жидкій амміакъ казался самымъ подходящимъ въ виду сравнительно высокой точки кипѣнія [2]), низкой критической температуры [3]) и, наконецъ, сильной растворяющей способности [4]). Къ сожалѣнію, весьма высокое критическое давленіе [5]) этого вещества дало себя чувствовать весьма непріятнымъ образомъ: приблизительно половина приготовленныхъ трубокъ пропадала вслѣдствіе частыхъ взрывовъ; даже тѣ изъ нихъ, которыя перенесли испытательное нагрѣваніе въ воздушномъ шкафѣ, взрывали иногда при нагрѣваніи въ масляной банѣ; это обстоятельство составляло весьма непріятную задержку въ работѣ,—да и на экспериментатора дѣйствовало оно не очень воодушевляющимъ образомъ. Поэтому данныя относительно растворовъ въ амміакѣ не отличаются особенною полностью.

Исходнымъ продуктомъ служилъ обыкновенный продажный хлористый аммоній. Отъ органическихъ примѣсей онъ освобождался по способу Стаса [6]): двукратнымъ кипяченіемъ съ азотной кислотой и слѣдующей затѣмъ кристаллизаціей. Полученный продуктъ нагрѣвался съ чистой известью (изъ мрамора) для полученія амміака. Газъ промывался концентрированнымъ растворомъ ѣдкаго кали и поглощался водой при низкой температурѣ (въ смѣси льда съ солью).

Вода, служившая для поглощенія, находилась въ изображенной на рис. 5 табл. VII вульфовой стклянкѣ. Дно стклянки покрыто слоемъ ртути толщиною въ 1 или 2 сантим. Длинная трубка *A* достигаетъ

---

[1]) См. стр. 745.
[2]) — 38,5° по Реньо (*1863*).
[3]) 131° по Vincent et Chappuis, Compt. Rend. 103, 379 (*1886*).
[4]) Franklin and Kraus, Amer. Chem. Journ. 20, 820 (*1898*).
[5]) 113 атмосферъ по Vincent et Chappuis, loc. cit.
[6]) Stas, Untersuchungen über chem. Proportionen, p. 49.

дна склянки; короткая трубка *B* снабжена стекляннымъ краномъ *C*, конусъ котораго защищенъ отъ выбрасыванія резиновымъ кружкомъ [1]).

Если въ воду черезъ трубку *A* пропустить столько амміачнаго газа, сколько отвѣчаетъ его растворимости при 0°, то при обыкновенной температурѣ склянка представитъ резервуаръ, способный выдѣлять чистый амміачный газъ, съ небольшой примѣсью водяного пара. Емкость резервуара отвѣчаетъ 30 гр. амміака на 100 гр. воды [2]). Трубка *A* служитъ при этомъ манометромъ.

Часть выдѣляющагося такимъ образомъ газа пропущена была въ чистую воду: полученный растворъ разбавленъ водой и подверженъ испытанію на чистоту [3]): ни сѣрнистый аммоній, ни известковая вода не обнаружили никакихъ примѣсей; съ азотнокислымъ серебромъ, послѣ подкисленія азотной кислотой, равно какъ съ хлористымъ баріемъ, послѣ подкисленія уксусной — не получилось осадка.

Къ сожалѣнію, я упустилъ изъ виду пробу сжиженнаго амміака на электропроводность, составляющую, какъ извѣстно, самый чувствительный критерій химической чистоты веществъ. Но весьма вѣроятно, что электропроводность оказалась бы очень малой, какъ это доказалъ Френцель [4]), пользовавшійся подобнымъ методомъ полученія амміака, какъ описано выше.

Къ отводной трубкѣ *B* присоединялись при наполненіи три *U*—образныя трубки, изъ которыхъ первая содержала натристую известь, вторая ѣдкое кали, третья мѣдно-каліевую окись, рекомендованную Стасомъ, какъ лучшее средство для сушки газовъ; послѣдняя *U* - образная трубка снабжена стекляннымъ краномъ Послѣдовательнымъ выкачиваніемъ и наполненіемъ воздухъ, находившійся въ трубкахъ, вытѣснялся амміачнымъ газомъ; затѣмъ конецъ послѣдней трубки соединялся посредствомъ трубки *T* съ воздушно-водянымъ насосомъ и испытательной трубочкой (рис. 4 табл. VI) и наполненіе трубочекъ жидкимъ амміакомъ производилось, какъ описано на стр. 760.

Что касается растворенныхъ веществъ, то я ограничился покамѣстъ органическими веществами, неэлектролитами, такъ какъ неорганическія тѣла (соли), вслѣдствіе электролитической диссо-

---

[1]) См. каталогъ Гугерсгоффа.

[2]) Bunsen, Gasometr. Methoden, стр. 231, Брауншвейгъ *(1877)*.

[3]) Bender-Erdmann, Präparatenkunde 1, 237 (*1893*).

[4]) Frenzel, Zeitschr. f. Elektroch. 6, 485 (*1900*).

ціаціи [1]) и полимеризаціи [2]), показываютъ весьма сложныя отношенія уже при обыкновенной температурѣ. Для изслѣдованія употреблены препараты, примѣнявшіеся неоднократно въ здѣшней лабораторіи практикантами для опредѣленій молекулярнаго вѣса при практическихъ занятіяхъ. Такимъ образомъ пригодность препаратовъ для этой цѣли была достаточно гарантирована. Нѣкоторые изъ нихъ были примѣнены и П. И. Вальденомъ въ его изслѣдованіи надъ эбулліоскопическими постоянными органическихъ растворителей [3]). Кромѣ того, для контроля чистоты опредѣлялась точка плавленія. Подробности въ таблицахъ.

Относительно выбора веществъ я руководствовался слѣдующими свойствами:

1) труднолетучестью; примѣнялись тѣла, точка кипѣнія которыхъ превышаетъ на 100° и больше критическую температуру растворителя;

2) ихъ растворимостью въ амміакѣ при критической температурѣ;

3) устойчивостью относительно высокой температуры;

4) устойчивостью относительно химическаго дѣйствія растворителя при высокой температурѣ и подъ большимъ давленіемъ.

Количество тѣлъ, которыя удовлетворяли бы всѣмъ этимъ требованіямъ и одновременно были бы достаточно доступны для того, чтобы ихъ можно было подвергнуть надлежащей очисткѣ, очевидно не велико. Этимъ и объясняется, что не всѣ примѣненныя вещества отвѣчаютъ, быть можетъ, въ достаточной степени всѣмъ вышеизложеннымъ условіямъ, особенно же послѣднему, касающемуся исключенію возможности химическаго воздѣйствія на нихъ растворителя. Вѣроятность такого воздѣйствія играетъ очевидно болѣе важную роль въ растворахъ въ амміакѣ—вслѣдствіе чрезвычайной химической активности послѣдняго—чѣмъ въ слѣдующихъ затѣмъ опытахъ съ сѣрнистымъ ангидридомъ [4]).

2. Критическая температура чистаго амміака. Нѣсколько трубокъ, наполненныхъ чистымъ жидкимъ амміакомъ, изслѣдованы въ приборѣ, описанномъ на стр. 756. Результаты опредѣленій помѣщены въ нижеслѣдующей таблицѣ.

---

[1]) Cady, Journ. Phys. Chem. 1, 707 (*1897*); Шредеръ, Ж. Р. Х. О. 30, 333 (*1898*).

[2]) Franklin and Kraus, Amer. Chem. Journ. 20, 836 (*1899*).

[3]) Walden, Zeitschr. phys. Chem. (въ печати).

[4]) См. стр. 790.

Употреблены слѣдующія обозначенія:

№ — номеръ испытательной трубочки;

$\frac{v_1}{v_2}$ — приблизительное отношеніе объема жидкости (при обыкновенной температурѣ) къ объему трубки, вывѣренное на основаніи длины столба жидкости и длины трубочки. Эту величину я буду называть въ дальнѣйшемъ степенью наполненія;

ϑ_1 — температура исчезновенія мениска (или облака);

ϑ_2 — температура появленія мениска (или облака);

ϑ — средняя температура $= \frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2}$.

Стрѣлки, помѣщенныя передъ номеромъ, обозначаютъ, какимъ образомъ исчезаетъ менискъ:

↑ — менискъ исчезаетъ въ верхнемъ концѣ трубочки; въ этотъ моментъ вся трубочка наполнена жидкостью («точка кипѣнія»);

↓ — менискъ исчезаетъ въ нижнемъ концѣ трубочки; въ этотъ моментъ вся трубочка наполнена насыщеннымъ паромъ («точка росы»);

←→ — менискъ исчезаетъ въ средней части трубочки; при незначительномъ повышеніи температуры система становится однородной («критическая точка»);

↗ — менискъ исчезаетъ въ верхней половинѣ трубочки;

↘ — менискъ исчезаетъ въ нижней половинѣ трубочки.

Таблица 5.

Чистый амміакъ.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	ϑ_1	ϑ_2	ϑ
↓ 5	0,20	129,0	127,2	128,1
↓ 4	0,28	132,2	131,8	132,0
←→ 75	0,37	132,4	132,4	132,4
↑ 1	0,42	132,6	132,5	132,5
↑ 2	0,43	132,3	132,2	132,2
↑ 3	0.60	120,9	120.5	120,7

*

Результаты опредѣленій представлены на рис. 6 Табл. VII: абсциссы обозначаютъ степень наполненія $\left(\frac{v_1}{v_2}\right)$, ординаты—наблюдаемыя температуры: полная кривая представляетъ среднюю температуру (ϑ); кривыя, обозначенныя пунктиромъ, относятся къ температурѣ исчезновенія (ϑ_1) и появленія (ϑ_2) мениска.

Относительно критической температуры чистаго амміака слѣдуетъ замѣтить, что изъ вышеприведенныхъ опредѣленій она получается равной 132,4° (по нормальному термометру; ср. стр. 756); полученное число немного выше того, которое получено было Винсеномъ и Шаппюи [1]) (131,0°) и еще выше результата Дьюара [2]) (130°).

Какъ упомянуто выше [3]), критическая температура чистаго амміака провѣрялась впослѣдствіи неоднократно, а именно въ началѣ каждой серіи опытовъ. Изъ пяти опредѣленій, поставленныхъ такимъ же образомъ, но съ примѣненіемъ болѣе точнаго термометра (дѣленнаго на $^1/_{20}$°) получился для критической температуры амміака средній результатъ:—2,92° произвольной шкалы, что отвѣчаетъ **132,53° ± 0,2°** нормальнаго водороднаго термометра. Какъ видно изъ нижеслѣдующей таблицы, постоянство этой величины достаточно удовлетворительно.

Таблица 6.

Чистый амміакъ.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	ϑ_1	ϑ_2	ϑ
↗ 79	0,38	—2,83	—2,83	—2,83
↑ 80	0,40	—2,76	—2,74	—2,75
↗ 81	0,38	—2,90	—2,86	—2,88
↗ 111	0,39	—3,10	—3,08	—3,09
←——→151	0,37	—3,05	—3,05	—3,05
				ϑ_0 = —2,92

[1]) Vincent et Chappuis, Compt. Rend. 103, 379 (*1886*).
[2]) Dewar, Phil. Mag. [5] 18, 214 (*1884*).
[3]) Ср. стр. 754.

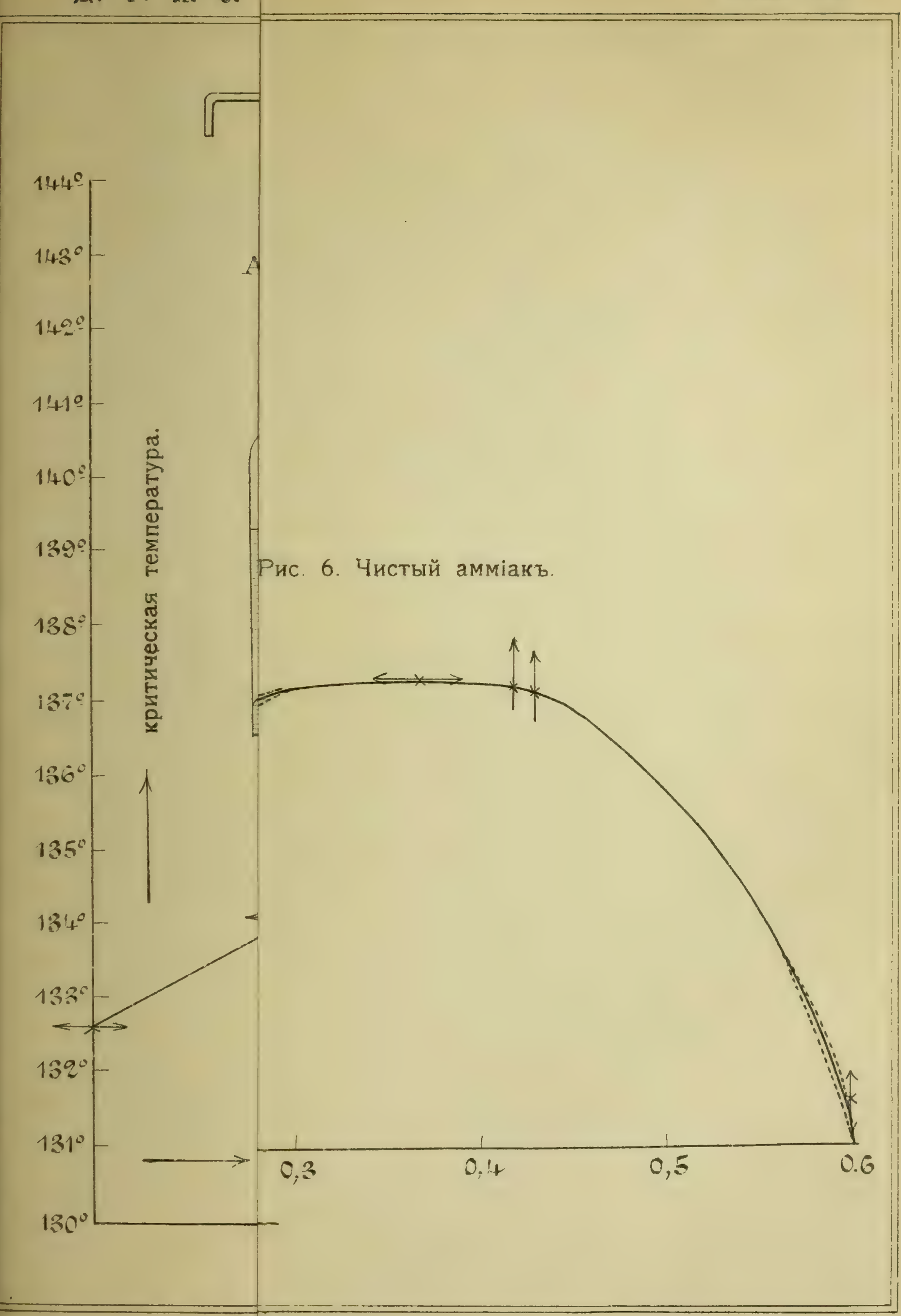
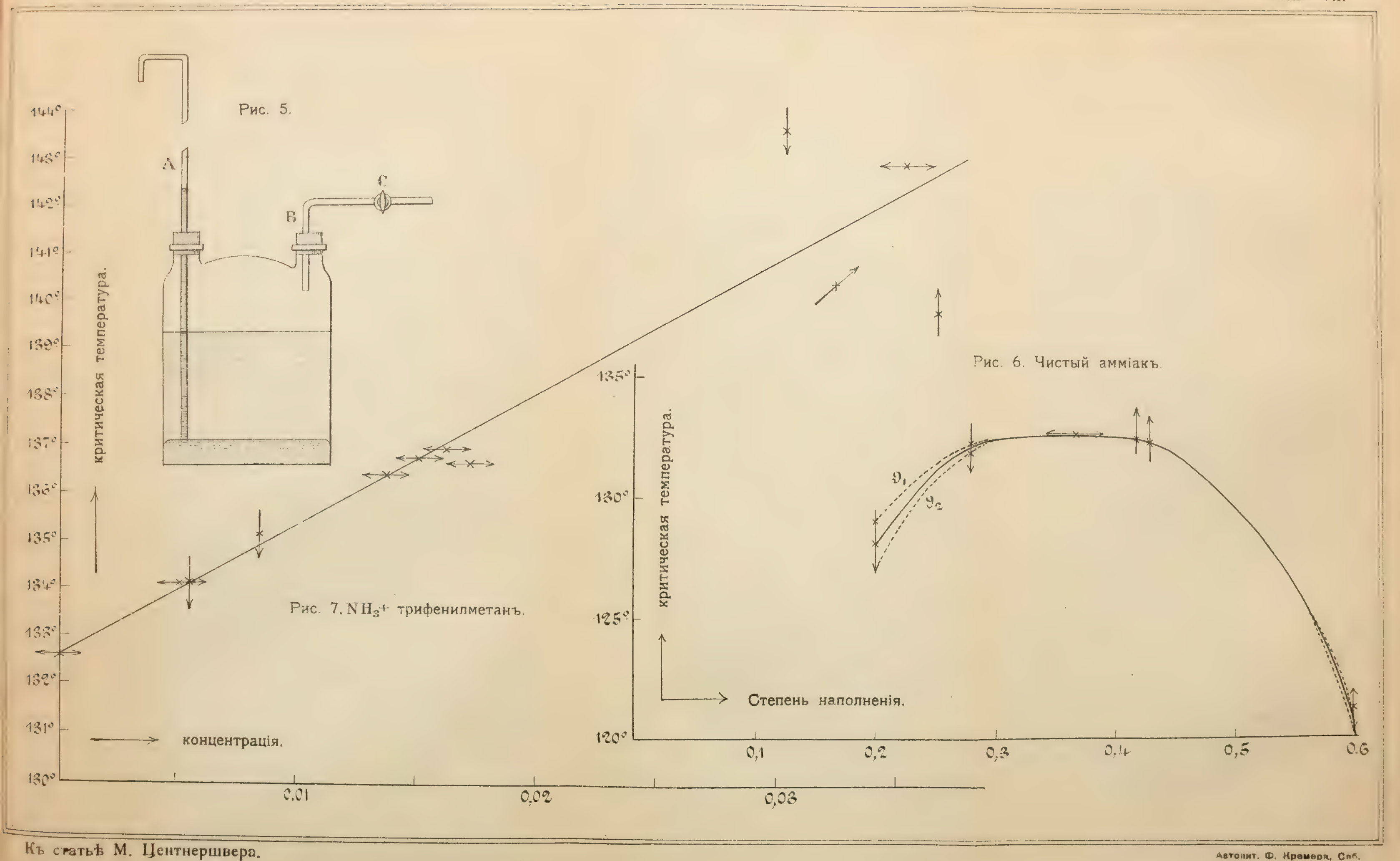


Рис. 6. Чистый амміакъ.

Къ статьѣ М. Це



Къ статьѣ М. Центнершвера.

Автолит. Ф. Кремера, Спб.

Вышеприведенные опыты показываютъ очень нагляднымъ образомъ, что въ случаѣ критическаго наполненія температура исчезновенія мениска точно совпадаетъ съ температурой его появленія: разницы лежатъ всегда въ границахъ погрѣшностей отсчитываній термометра и мѣстныхъ колебаній температуры [1]) бани. Слѣдовательно, въ критической точкѣ не наблюдаются явленія переохлажденія и перегрѣванія [2]).

Иначе обстоитъ дѣло въ тѣхъ трубочкахъ, степень наполненія которыхъ значительно разнится отъ критической: тутъ обнаруживаются явленія пересыщенія, выступающія съ тѣмъ большей отчетливостью, чѣмъ болѣе наблюдаемая температура (исчезновенія и появленія мениска) удаляется отъ истинной критической температуры. Температура появленія мениска всегда ниже температуры исчезновенія. На рисункѣ этотъ фактъ обнаруживается тѣмъ, что обѣ кривыя, обозначенныя пунктиромъ, ϑ_1 и ϑ_2, сходящіяся въ критической температурѣ, удаляются все болѣе и болѣе другъ отъ друга по мѣрѣ ихъ удаленія отъ этой температуры.

Отсюда слѣдуетъ: исчезаніе и появленіе мениска (или облака) есть явленіе точно воспроизводимое и вполнѣ обратимое, при условіи соотвѣтственнаго наполненія трубочекъ и въ описанныхъ выше условіяхъ опыта.

Вліяніе степени наполненія. Данныя въ литературѣ, относящіяся ко вліянію степени наполненія на критическую температуру чистыхъ веществъ, весьма противорѣчивы: съ одной стороны Рамзай [3]), Баттелли [4]) и Цамбіази [5]) наблюдали, что съ возрастающей степенью наполненія критическая температура падаетъ; съ другой стороны Павлевскій [6]) и де-Гэнъ [7]) утверждаютъ, что увеличенію степени наполненія соотвѣтствуетъ по-

---

[1]) Gouy (Compt. Rend. 116, 1289) указываетъ на то, что температуры исчезновенія и появленія мениска совпадаютъ съ точностью до 0,0001°. По этому поводу замѣчаетъ Столѣтовъ (Ж. Р. Ф. О. 26, [2] 26), что, къ сожалѣнію, не указаны подробности опыта, въ частности способъ, посредствомъ котораго удалось держать температуру въ теченіе продолжительнаго времени столь постоянной.

[2]) Ostwald, Lehrb. allg. Chem. 2, II, 349.

[3]) Ramsay, Proc. Roy. Soc. 30, 323 (*1880*); 31, 194 (*1880*).

[4]) Battelli, Ann. ch. et phys. [6] 29, 400 (*1893*); Bbl. 17, 1032, 1034 (*1893*)

[5]) Zambiasi, Bbl. 17, 637 (*1893*).

[6]) Pawlewski, Kosmos (Львовъ) 7, 15 (*1882*).

[7]) de-Heen, Bbl. 17, 308 (*1893*).

вышеніе критической температуры; наконецъ Ганнэй [1]), а впослѣдствіи и Голицынъ [2]) нашли, что послѣдняя совсѣмъ не зависитъ отъ степени наполненія трубки.

Съ теоретической точки зрѣнія, а именно на основаніи теоріи Эндрьюса вопросъ этотъ разрѣшилъ Столѣтовъ [3]) въ нѣсколькихъ статьяхъ, которыя О. Д. Хвольсонъ [4]) справедливо признаетъ классическими; къ сожалѣнію, онѣ не пользуются надлежащей извѣстностью за-границей.

Столѣтовъ пришелъ къ слѣдующему выводу: за исключеніемъ того специальнаго (но весьма невѣроятнаго) случая, когда отношеніе вѣсового количества жидкости къ объему трубочки при критической температурѣ равно точно критическому объему данной жидкости, эта послѣдняя должна или вся превратиться въ паръ, или же вся заполнить трубку, раньше чѣмъ «истинная» критическая температура будетъ вообще достигнута; «наблюдаемая» въ такомъ случаѣ температура исчезновенія мениска должна, значитъ, всегда находиться ниже критической.

Какъ видно изъ рис. 6 табл. VII, мои опыты вполнѣ согласны съ теоріей Столѣтова [5]): при малыхъ степеняхъ наполненія «наблюдаемая» критическая температура возрастаетъ по мѣрѣ увеличенія степени наполненія; она достигаетъ максимума при критической степени наполненія («истинная» критическая температура), и при дальнѣйшемъ увеличеніи отношенія $\frac{v_1}{v_2}$ она падаетъ.

Въ первой главѣ [6]) я указалъ уже на возможность примѣненія того же метода для одновременнаго опредѣленія критическаго объема: слѣдовало бы для той трубочки, которая показываетъ самую высшую критическую температуру, опредѣлить вѣсъ жидкости и вывѣрить объемъ трубки. Однако, такой методъ не кажется надежнымъ въ виду того, что какъ разъ въ критическомъ интервалѣ кривая пробѣгаетъ почти горизонтально: критическая температура

---

[1]) Hannay, Proc. Roy. Soc. 30, 484 (*1880*).

[2]) Голицынъ, Wied. Ann. 50, 532 (*1893*).

[3]) Столѣтовъ, Phys. Rev. 2, 44 (*1892*); Ж. Р. Ф. О. 25, [2] 303 (*1893*); 26 [2] 26 Зап. Общ. Люб. Естеств. 5, 1 (*1892*).

[4]) Хвольсонъ, Курсъ Физики 3, 596, СПб. *1899*.

[5]) См. также сѣрнистый ангидридъ, табл. 25.

[6] Стр. 764.

почти совсѣмъ не зависитъ отъ степени наполненія, а потому и непосредственное опредѣленіе объема не можетъ быть точнымъ. Болѣе надежнымъ кажется на первый взглядъ примѣненіе принципа, предложеннаго Калльетэ и Матіасомъ [1]), и основаннаго на рядѣ опредѣленій удѣльныхъ объемовъ жидкости и насыщеннаго пара при различныхъ температурахъ: «среднія» плотности оказываются лежащими на одной прямой, которая продолжается до критической температуры.

Этотъ принципъ примѣнимъ и здѣсь. Разсмотримъ состояніе «плохо наполненныхъ» трубокъ въ моментъ исчезновенія мениска. Если жидкости въ трубочкѣ слишкомъ мало, то менискъ исчезаетъ, какъ извѣстно, въ нижнемъ концѣ: въ этотъ моментъ трубочка наполнена паромъ. Если имѣются еще хотя бы слѣды жидкой фазы и если признать, что благодаря качанію трубки въ ней наступило полное равновѣсіе, то паръ, наполняющій ее, нужно считать насыщеннымъ; отношеніе же: $\frac{\text{вѣсъ жидкости}}{\text{объемъ трубки}}$ нужно счесть равнымъ плотности насыщеннаго пара при данной (наблюдаемой) температурѣ. Если количество жидкости въ трубочкѣ слишкомъ велико, то менискъ исчезаетъ вверху, трубочка въ этотъ моментъ вся наполняется жидкой фазой, и отношеніе $\frac{\text{вѣсъ жидкости}}{\text{объемъ трубки}}$ указываетъ намъ прямо плотность вещества въ жидкомъ состояніи, подъ давленіемъ собственнаго пара и при соотвѣтственной температурѣ.

Кривая, изображенная на рис. 6 табл. VII и представляющая зависимость критической температуры отъ степени наполненія, представляетъ одновременно (приблизительную) зависимость плотности жидкости и плотности насыщеннаго пара отъ температуры и вполнѣ соотвѣтствуетъ кривымъ, полученнымъ Матіасомъ.

Разсчеты, произведенные съ этой точки зрѣнія, привели меня въ дѣйствительности къ довольно удовлетворительнымъ результатамъ; въ виду того однако, что количество данныхъ недостаточно для точныхъ вычисленій критическаго объема и этотъ вопросъ не касается главнаго предмета изслѣдованія, я ограничиваюсь пока общимъ указаніемъ.

---

[1]) Mathias, Compt. Rend. 115, 35 (*1892*).

3. Таблицы для растворовъ. Въ нижеприведенныхъ таблицахъ обозначаютъ:

№, $\frac{v_1}{v_2}$, ϑ и стрѣлки то же самое, что въ предыдущихъ таблицахъ 5-й и 6-й (ср. стр. 769).

Кромѣ того, указаны:

$^0/_0$ — количество граммовъ вещества, растореннаго въ 100 гр. растворителя;

n — количество граммолекулъ вещества на 100 гр. растворителя;

Δ — повышеніе критической температуры отъ прибавленія вещества;

K — коэффиціентъ концентраціи, котораго значеніе будетъ указано ниже (см. стр. 788).

Разсчетъ концентраціи на 100 гр. растворителя менѣе раціоналенъ, чѣмъ на 100 гр. (или на 100 граммолекулъ) раствора; онъ примѣненъ въ виду того обстоятельства, что такой разсчетъ употребляется и въ тонометрическомъ методѣ опредѣленія молекулярныхъ вѣсовъ [1]).

Въ нижеслѣдующихъ таблицахъ приведены, кромѣ результатовъ тѣхъ опытовъ, въ которыхъ менискъ исчезаетъ по серединѣ трубки, всѣ вообще результаты безъ исключенія; это сдѣлано не только для того, чтобы избѣжать упрека въ одностороннемъ и произвольномъ выборѣ данныхъ, но также и въ виду того, что и изъ опытовъ, кажущихся на первый взглядъ неудачными, удалось впослѣдствіи вывести нѣкоторыя довольно важныя заключенія.

Ради наглядности я перевелъ данныя, выраженныя въ градусахъ произвольнаго термометра, на градусы Цельсія, сравнивъ начальную и конечную точку произвольной шкалы съ показаніями нормальнаго термометра. Опредѣленіе основныхъ пунктовъ сопряжено съ возможной ошибкой въ 0,2°, но эта неточность не касается очевидно приведенныхъ въ столбцѣ Δ разницъ критической температуры.

---

[1]) Beckmann, Zeitschr. phys. Chem. 4, 532 (*1889*); такъ какъ имѣемъ дѣло съ разбавленными растворами, то эта разница не производитъ существеннаго вліянія.

Таблица 7.

Дифенилметанъ $CH_2(C_6H_5)_2$ мол. вѣсъ 168; т. пл. 26,3° (26°—27° [1]). Препаратъ воздушно-сухой.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↗ 81	0,38	—	—	132,60	—	—
↑ 69	0,43	2,22	0,0132	134,18	1,58	(120)
↗ 105	0,40	2,30	0,0137	134,31	1,71	(125)
↗ 106	0,39	2,99	0,0178	135,00	2,40	(135)
↗ 70	0,42	3,59	0,0213	135,45	2,85	(133)
⟷ 109	0,38	3,71	0,0220	136,12	3,52	160
⟷ 107	0,38	6,03	0,0359	138.67	6,07	169
⟷ 108	0,38	7,65	0,0455	140,27	7,67	169
						$K = 166$

Растворы безцвѣтны.

Таблица 8.

Трифенилметанъ $CH(C_6H_5)_3$. Мол. в. 244; т. пл. 91,9° (92°). Перекрист. изъ спирта.

I.

Термометръ дѣл. на $^1/_1$°.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
⟷ 75	0,37	—	—	132,4	—	—
↑ 7	0,33	1,37	0,00561	134,1	1,7	(303)
↑ 20	0,32	1,81	0,00741	135,1	2,7	(364)
⟷ 30	0,38	3,92	0,0161	136,9	4,5	280
⟷ 47	0,38	4,20	0,0172	136,6	4,2	244
↗ 32	0,40	7,93	0,0325	140,4	8,0	(246)
⟷ 48	0,39	8,70	0,0356	142,9	10,5	294
↑ 50	0,41	9,00	0,0369	139,8	7,4	(200)

[1]) Величины, находящіяся въ скобкахъ, указываютъ точки плавленія, данныя въ таблицахъ Ландольта и Бернштейна.

Таблица 8.

II.

Термометръ дѣл. на $^1/_{20}$°.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↗ 79	0,38	—	—	132,60	—	—
←→ 84	0,38	1,28	0,00526	134,12	1,52	289
←→ 83	0,38	3,38	0,0139	136,37	3,77	272
←→ 85	0,38	3,71	0,0152	136,73	4,13	272
↓ 86	0,37	7,44	0,0305	143,55	10,95	(359)
						K=275

На холоду трудно растворимъ; растворяется при нагрѣваніи; при обыкновенной температурѣ выдѣляется въ хорошихъ кристаллахъ. Растворы безцвѣтны.

Таблица 9.

Нафталинъ $C_{10}H_8$; мол. вѣсъ 128; т. пл. 82° (79,2°).

I.

Термометръ дѣл. на $^1/_1$°.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→ 75	0,37	—	—	132,4	—	—
←→ 33	0,39	1,20	0,00938	133,4	1,0	107
↗ 34	0,40	2,40	0,0187	134,0	1,6	(85,6)
↑ 51	0,43	7,83	0,0612	135,4	3,0	(49,0)
↑ 36	0,43	8,28	0,0647	138,5	6,1	(94,3)
↗ 55	0,40	8,34	0,0652	135,8	3,4	(52,2)
↓ 27	0,34	11,7	0,0914	146,8	14,4	(158)

Таблица 9.

II.

Термометръ дѣл. на $^1/_{20}$°.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↑ 80	0,40	—	—	132,60	—	—
↗ 90	0,40	0,917	0,00716	133,44	0,84	(117)
⟷ 88	0,39	2,50	0,0195	134,66	2,06	106
↗ 89	0,41	5,02	0,0392	136,51	3,91	(99,7)
⟷ 87	0,38	9,59	0,0749	142,38	9,78	130
						$K=114$

Растворы безцвѣтны.

Таблица 10.

Антраценъ $C_{14}H_{10}$; мол. вѣсъ 178; т. пл. 204,5° (200°); перекрист. изъ спирта.

I.

Термометръ дѣл. на $^1/_1$°.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
⟷ 75	0,37	—	—	132,4	—	—
⟷ 38	0,36	3,08	0,0173	136,6	4,2	243
↗ 39	0,41	4,76	0,0267	137,5	5,1	(191)
⟷ 56	0,39	5,57	0,0313	135,9	3,5	(112)
↗ 57	0,41	7,62	0,0428	134,9	2,5	(58,4)
⟷ 40	0,38	7,71	0,0433	140,1	7,7	178

Таблица 10.

II.

Термометръ дѣл. на $^1/_{50}$°.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↗ 81	0,38	—	—	132,60	—	—
↗ 94	0,40	1,62	0,00908	134,22	1,62	(178)
←→ 92	0,38	1,97	0,0111	134,93	2,33	210
←→ 91	0,37	2,12	0,0119	135,21	2,61	219
↑ 93	0,42	4,46	0,0251	137,05	4,45	(177)
						K=212

Трудно растворимъ при обыкновенной температурѣ, легко при нагрѣваніи. Растворы окрашены въ слабо розовый цвѣтъ.

Таблица 11.

Фенантренъ $C_{14}H_{10}$; мол. вѣсъ 178, т. пл. 101° (100°).

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↗ 111	0,39	—	—	132,38	—	—
↑ 130	0,41	0,82	0,00461	133,24	0,86	(187)
←→ 131	0,39	1,56	0,00877	134,18	1,80	205
←→ 133	0,39	3,64	0,0205	136,48	4,10	200
↑ 132	0,42	4,74	0,0266	137,03	4,65	(175)
↑ 134	0,43	9,06	0,0509	141,07	8,69	(171)
						K=202

На холоду трудно растворимъ. Растворы безцвѣтны.

ТАБЛИЦА 12.

α-Нафтолъ $C_{10}H_7(OH)$; мол. вѣсъ 144, т. пл. 91° (94).

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n		Δ	K
↗ 111	0,39	—	—	132,36	—	—
↗ 119	0,40	0,98	0,00681	133,85	1,49	(219)
↑ 118	0,44	3,91	0,0271	137,58	5,22	(192)
						$K>219$

Растворы окрашиваются при нагрѣванiи въ коричневый цвѣтъ.

ТАБЛИЦА 13.

β-Нафтолъ $C_{10}H_7(OH)$; мол. вѣс. 144; т. пл. 122° (122°).

I.

Термометръ дѣл. на $^1/_1{}^\circ$.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↔ 75	0,37	—	—	132,4	—	—
↔ 42	0,38	3,30	0,0229	138,8	6,4	279
↓ 43	0,36	6,18	0,0429	150,6	18,2	(424)
↓ 63	8,28	0,39	0,0574	153,3	20,9	(364)

II.

Термометръ дѣл. на $^1/_{20}{}^\circ$.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↗ 79	0,38	—	—	132,60	—	—
↔ 99	0,37	1,27	0,00882	134,12	2,52	286
↘ 95	0,38	4,17	0,0290	141,71	9,11	(315)
↔ 97	0,40	8,02	0,0556	148,10	15,5	279
↔ 98	0,40	9,57	0,0633	151,00	18,4	277
						$K=280$

Растворы окрашены въ зеленоватый цвѣтъ.

Таблица 14.

Резорсинъ $C_6H_4(OH)_2$; мол. вѣсъ 110; т. пл. 110,6° (111°).

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→151	0,37	—	—	132,4	—	—
↓ 145	0,35	6,09	0,0554	150,0	17,6	318
						$K<318$

Большинство трубокъ съ резорсиномъ взорвало при нагрѣванiи поэтому въ этомъ случаѣ нельзя было получить болѣе достовѣрныхъ чиселъ для *K*.

Таблица 15.

Дифениламинъ $NH(C_6H_5)_2$; мол. вѣсъ 169; т. пл. 55° (54°).

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↗ 111	0,39	—	—	132,35	—	—
←→114	0,38	0,978	0,00578	133,74	1,39	240
←→115	0,38	1,16	0,00685	133,87	1,52	222
↑ 112	0,41	2,26	0,0134	134,99	2,64	(197)
↑ 117	0,43	2,98	0,0177	135,47	3,12	(177)
↑ 113	0,44	3,26	0,0193	135,54	3,19	(166)
						$K=231$

Растворы безцвѣтны.

Таблица 16.

α-Нафтиламинъ $NH_2(C_{10}H_7)$; мол.вѣс. 143; т. пл. 50,6° (50°).

I.

Термометръ дѣл. на $^1/_1$°.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→ 75	0,37	—	—	132,4	—	—
↓ 68	0,40	4,52	0,0316	142,3	9,9	(313)
↘ 65	0,41	7,66	0,0536	148,3	15,9	(297)

Таблица 16.

II.

Термометръ дѣл. на $^1/_{20}$°.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↑ 80	0,40	—	—	132,60	—	—
←→100	0,39	1,78	0,0125	135,28	2,68	215
←→102	0,40	2,95	0,0206	136,98	4,38	212
↓ 101	0,38	4,81	0,0336	141,21	8,61	(256)
↓ 103	0,36	7,96	0,0556	154,70	22,1	(397)
↓ 104	0,38	8,64	0,0604	151,50	18,9	(313)
						K=213

Растворы розоваго цвѣта; вблизи крит. тем. паръ окрашенъ въ тотъ же цвѣтъ; окраска не исчезаетъ при переходѣ черезъ крит. темп.

Таблица 17.

β-Нафтиламинъ $NH_2(C_{10}H_7)$; мол. вѣсъ 143; т. пл. 113° (112°).

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↗ 111	0,39	—	—	132,37	—	—
←→124	0,39	1,09	0,00762	134,19	1,82	239
↘ 125	0,37	2,06	0,0143	136,35	3,98	(277)
←→126	0,39	2,20	0,0154	135,93	3,56	231
←→127	0,39	2,79	0,0195	136,89	4,52	232
↑ 129	0,45	5,01	0,0351	138,70	6,33	(181)
↑ 128	0,43	5,48	0,0384	140,06	7,69	(200)
						K=234

Растворы безцвѣтны.

Таблица 18.

Бензилъ $(C_6H_5)_2C_2O_2$; мол. вѣсъ 210; т. пл. 98,1° (95°).

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→151	0,37	—	—	132,40	—	—
↘ 135	0,36	1,25	0,00596	135,18	2,78	(467)
↘ 136	0,37	1,29	0,00614	135,24	2,84	(462)
←→137	0,36	2,92	0,0139	137,84	5,44	391
↓ 138	0,41	6,09	0,0290	146,50	14,10	(485)
						K=391

Растворы зеленоватаго цвѣта.

Таблица 19.

Антрахинонъ $C_{14}H_8O_2$; мол. вѣсъ=208.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→ 75	0,37	—	—	132,4	—	—
←→ 71	0,39	2,32	0,0111	136,0	3,6	323
						$K>323$

Антрахинонъ растворяется въ жидкомъ амміакѣ весьма трудно, даже при нагрѣваніи. Въ трубкѣ 71 часть вещества осталась нерастворенной. Кромѣ этого поставлены были еще 3 опыта съ бо́льшими количествами вещества: всѣ они дали одинаковый результатъ; это показываетъ, что уже въ первой трубкѣ растворъ былъ насыщенъ при критической температурѣ.

Цвѣтъ растворовъ: розовый.

Таблица 20.

Камфора $C_{10}H_{16}O$; мол. вѣсъ 152; т. пл. 174° (175°).

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	э	Δ	K
←→151	0,37	—	—	132,40	—	—
←→139	0,38	0,23	0,0015	132,51	0,11	72,7
←→141	0,39	6,24	0,0410	136,04	3,64	88,7
↑ 142	0,42	7,02	0,0461	132,77	0,37	(8,02)
						K=81

Растворы безцвѣтны.

Таблица 21.

Диметиловый эфиръ *d*-винной кислоты $C_2H_2(OH)_2(COOCH_3)_2$; мол. вѣсъ 178, т. пл. 46° (48°); т. кип. 170°.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	э	Δ	K
←→151	0,37	—	—	132,40	—	—
←→149	0,38	1,03	0,00581	134,74	2,34	403
						K=403

Растворы безцвѣтны.

Таблица 22.

Мочевина $CO(NH_2)_2$; мол. вѣсъ 60; т. пл. 131,8° (132°).

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	э	Δ	K
←→151	0,37	—	—	132,40	—	—
←→148	0,37	0,78	0,0130	135,60	3,20	246
←→146	0,41	1,94	0,0323	138,74	6,34	196
←→147	0,41	4,21	0,0700	146,20	13,80	197
						K=213

Растворы безцвѣтны.

4. **Разборъ результатовъ.** Прежде чѣмъ перейти къ критикѣ результатовъ, намъ необходимо разрѣшить вопросъ, на сколько мы въ правѣ говорить о критической температурѣ растворовъ, какъ о величинѣ аналогичной критической температурѣ чистыхъ веществъ. Описывая критическія явленія въ чистомъ аммiакѣ, мы опредѣлили критическую температуру наттереровскихъ трубокъ, какъ ту температуру, при которой плотность жидкости и плотность насыщеннаго пара достигаютъ максимума. Это опредѣленіе не примѣнимо—какъ дальше окажется—къ растворамъ. Выборъ того момента, когда менискъ исчезаетъ какъ разъ по серединѣ наттереровской трубки, за «критическую температуру растворовъ» кажется на первый взглядъ произвольнымъ.

Общее опредѣленіе критической фазы предложено впервые В. Гиббсомъ [1]).

«Критической фазой мы можемъ называть вообще такую, въ которой исчезаетъ разница между смежными фазами». («Wir können im Allgemeinen eine kritische Phase als eine solche definieren, in welcher der Unterschied zwischen koexistierenden Phasen verschwindet»,—перев. Оствальда).

Опредѣленіе Гиббса примѣнено Дюгемомъ и Кобэ [2]) къ критическимъ явленіямъ въ смѣсяхъ двухъ газовъ:

«Dans les mélanges de deux gaz, la température que nous avons désignée avec M. Duhem sous le nom de température critique, est bien celle à laquelle le volume spécifique de la vapeur est égal au volume spécifique du liquide, celle aussi, où les deux phases, liquide et vapeur, se confondent en une phase unique homogène, celle enfin, où les concentrations deviennent identiques, ainsi que toutes les autres propriétés physiques».

То же самое опредѣленіе критической температуры примѣнимо очевидно и къ растворамъ.

Вообразимъ двѣ трубочки равнаго объема и одинаковой концентраціи, но не одинаковой (хотя не очень разнящейся) степени наполненія. Обозначимъ степень наполненія первой трубочки черезъ α_1, второй—черезъ α_2. Пусть:

$$\alpha_1 < \alpha_2 .$$

---

[1]) Gibbs, Thermodynamische Studien, перев. Оствальда, стр. 153, Лейпцигъ. *1892*.

[2]) Caubet, Zeitschr. phys. Chem. 40, 289 (*1901*), Thèse. Paris. *1902*, стр. 37.

Предположимъ, что въ первой трубкѣ менискъ исчезаетъ въ нижнемъ концѣ трубки при температурѣ ϑ_1 [1]). Въ этотъ моментъ трубка какъ разъ наполнена насыщеннымъ паромъ. Во второй трубкѣ менискъ исчезаетъ въ верхнемъ концѣ при температурѣ ϑ_2; трубка тогда наполнена жидкостью подъ давленіемъ насыщеннаго пара. Очевидно, что плотность раствора въ первомъ случаѣ меньше, чѣмъ во второмъ: ибо по предположенію $\alpha_1 < \alpha_2$. Легко сообразить (на основаніи закона непрерывности), что между α_1 и α_2 должна существовать такая степень наполненія (α_0), при которой менискъ исчезаетъ по серединѣ трубки; пусть температура исчезновенія ϑ_0. Въ этотъ моментъ плотность жидкости равна плотности насыщеннаго пара (d_0). Слѣдовательно температура ϑ_0— критическая температура раствора, d_0—его критическая плотность, и α_0—критическая степень наполненія.

Ванъ деръ Ваальсъ [2]) назвалъ эту температуру «точкой перегиба» («Faltenpunkt», «point de plissement»); то же самое обозначеніе принято было и Кюненомъ [3]), но въ послѣдней статьѣ [4]) этотъ изслѣдователь выражаетъ свое согласіе съ номенклатурой Дюгема и Кобе.

Остается сказать еще нѣсколько словъ относительно концентраціи отдѣльныхъ фазъ. Указанная въ таблицахъ концентрація обозначаетъ отношеніе полнаго вѣса вещества къ полному вѣсу растворителя (помноженное на 100). Это такъ называемая «средняя концентрація системы» [5]). Относительно концентраціи отдѣльныхъ фазъ мы ничего опредѣленнаго пока сказать не можемъ, не зная относительнаго количества обѣихъ фазъ и коэффиціента распредѣленія раствореннаго вещества. Но концентраціи отдѣльныхъ фазъ намъ и не нужно знать. Если менискъ исчезаетъ въ верхнемъ концѣ трубки, то въ этотъ моментъ «средняя концентрація системы» равна концентраціи жидкой фазы («точка кипѣнія» по Дюгему), если же менискъ исчезаетъ въ

---

[1]) Случай, когда при большемъ наполненіи менискъ исчезаетъ внизу, а при меньшемъ вверху трубки до сихъ поръ не реализированъ: въ этомъ случаѣ плотность пара была бы больше плотности жидкости, слѣдовательно жидкость должна бы плавать на парѣ.

[2]) Van der Waals, Zeitschr. phys. Chem. 5, 133 (*1890*).

[3]) Kuenen, Arch. Néerl. 26, 354 (*1893*).

[4]) Kuenen, Zeitschr. phys. Chem. 41, 43 (*1902*).

[5]) Caubet. Zeitschr. phys. Chem. 40, 257 (*1902*).

*

нижнемъ концѣ трубки, то очевидно «средняя концентрація» представляетъ концентрацію растворённаго вещества въ насыщенномъ парѣ («точка росы» по Дюгему). Если, наконецъ, менискъ исчезаетъ по серединѣ трубки, то «средняя концентрація» равна концентраціи критической фазы. Послѣднее становится яснымъ, если принять во вниманіе, что система при безконечно маломъ повышеніи температуры выше ϑ_0 становится однородной. Такъ какъ на основаніи вышеизложеннаго опредѣленія всѣ свойства системы (а, слѣдовательно, и концентрація) при переходѣ черезъ критическую температуру должны мѣняться безпрерывнымъ образомъ, то необходимо допустить, что и при температурѣ, которая лежитъ на безконечно малую величину ниже критической, концентраціи обѣихъ фазъ должны быть безконечно близки другъ къ другу и безконечно мало разниться отъ концентраціи системы при температурѣ $\vartheta_0 + d\vartheta$. Слѣдовательно, указанная въ таблицахъ «средняя» концентрація совпадаетъ въ данномъ случаѣ съ концентраціей отдѣльныхъ фазъ, существующихъ въ данныхъ условіяхъ опыта.

Опредѣливъ такимъ образомъ теоретическое значеніе данныхъ выше чиселъ, мы перейдемъ теперь къ разсмотрѣнію тѣхъ результатовъ, къ какимъ они приводятъ: приходится разрѣшить слѣдующіе вопросы:

1. Вліяніе концентраціи.
2. Вліяніе степени наполненія.
3. Вліяніе природы растворённаго вещества.
4. Вліяніе природы растворителя.

Изъ этихъ четырехъ вопросовъ только три могутъ быть здѣсь разсмотрѣны, такъ какъ отвѣтъ на послѣдній изъ нихъ можетъ быть найденъ лишь посредствомъ сравненія нѣсколькихъ растворителей. Поэтому разсмотрѣніе вліянія природы растворителя должно быть отложено до разбора данныхъ, полученныхъ съ сѣрнистымъ ангидридомъ.

Что касается вліянія концентраціи на критическую температуру раствора, то уже поверхностное сравненіе чиселъ доказываетъ, что это вліяніе въ дѣйствительности весьма значительно. Для примѣра достаточно указать на то, что прибавка 0,78 гр. мочевины къ 100 гр. амміака (что соотвѣтствуетъ приблизительно концентраціи $^1/_{10}$ норм.) повышаетъ критическую температуру на 3,20°, прибавка же 4,2 гр. того же вещества къ 100 гр. амміака (соотвѣтствующая приблизительно $^3/_4$ норм. раствора) вызываетъ по-

вышеніе въ 13,8°! Критическая температура составляетъ, слѣдовательно, въ дѣйствительности весьма чувствительный реагентъ на нѣкоторыя (трудно летучія) примѣси, что находится въ полномъ согласіи съ данными Книтша [1]), а также и Пиктэ и Альтшуля [2]).

Относительно количественной связи, существующей между концентраціей раствора и его критической температурой, обратимся къ рис. 7 табл. VII, въ которомъ абсциссами обозначены концентраціи, а ординатами соотвѣтствующія имъ критическія температуры. Стрѣлки, проведенныя черезъ полученныя точки, обозначаютъ родъ исчезновенія мениска. Для примѣра выбранъ трифенилметанъ, въ виду того, что съ этимъ веществомъ сдѣлано больше всего опредѣленій. На первый взглядъ точки кажутся разсѣянными по всей плоскости чертежа; если однако принять во вниманіе тѣ точки, которыя соотвѣтствуютъ исчезновенію мениска по рединѣ трубки и которыя обозначены на рисункѣ горизонтальными стрѣлками, то оказывается, что черезъ эти точки можно съ большимъ приближеніемъ провести прямую. Отступленій, которыя бы указывали на изгибъ прямой, не замѣчается. Далѣе оказывается, что тѣ точки, которыхъ стрѣлки обращены внизъ, лежатъ надъ прямой, а подъ нею приходятся тѣ изъ точекъ, которыхъ стрѣлки обращены кверху.

Прямая линія отвѣчаетъ, какъ извѣстно, уравненію первой степени, а слѣдовательно связь между концентраціей раствора и его критической температурой можно выразить формулой:

$$\vartheta = \vartheta_0 + Kn \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1),$$

въ которой ϑ обозначаетъ критическую температуру раствора, ϑ_0— критическую температуру чистаго растворителя, n концентрацію (количество граммолекулъ вещества въ 100 гр. растворителя), а величина K—постоянную. Если въ L гр. растворителя растворено s гр. вещества, молекулярный вѣсъ котораго равенъ M, то

$$n = \frac{100\,s}{ML}\,, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

и уравненіе (1) принимаетъ форму:

$$\Delta = \vartheta - \vartheta_0 = K\frac{100\,s}{ML}\,,$$

---

[1]) Knietsch, Lieb. Ann. 259, 116 (*1890*); Zeitschr. phys. Chem. 16, 731 (*1895*).
[2]) Pictet u. Altschul, Zeitschr. phys. Chem. 16, 26 (*1895*).

вполнѣ аналогичную извѣстной формулѣ Рауля, относящейся къ повышенію точки кипѣнія [1]).

Величина K обозначаетъ въ данномъ случаѣ молекулярное повышеніе критической температуры; для краткости я буду называть въ дальнѣйшемъ эту величину «коэффиціентомъ концентраціи» или просто «коэффиціентомъ».

Въ таблицахъ 7—22 приведены и коэффиціенты концентраціи. Просматривая полученныя числа, мы замѣчаемъ, что для каждаго вещества въ отдѣльности коэффиціенты мало разнятся другъ отъ друга въ тѣхъ случаяхъ, когда менискъ исчезаетъ по серединѣ трубки. Уклоненія отъ средняго результата составляютъ нѣсколько процентовъ, и такъ какъ они то положительны, то отрицательны, независимо отъ концентраціи растворовъ, то ихъ можно приписать погрѣшностямъ опыта. Слѣдовательно, формула (1) согласуется съ наблюденіями въ предѣлахъ изслѣдованныхъ концентрацій (до $^1/_1$ норм.).

Въ тѣхъ случаяхъ, когда менискъ не исчезаетъ по серединѣ, наблюдаются значительныя разницы: коэффиціентъ концентраціи является слишкомъ большимъ, если менискъ исчезаетъ внизу, или слишкомъ малымъ, когда менискъ изчезаетъ въ верхней части трубки. Вообще можно замѣтить, что уклоненія отъ средней величины тѣмъ больше, чѣмъ больше данная степень наполненія разнится отъ «критической».

Этотъ результатъ можно выразить и такъ: если степень наполненія меньше критической, то наблюдаемая температура исчезновенія мениска выше критической температуры, если же наполненіе слишкомъ велико, то наблюдаемая температура ниже критической.

Такимъ образомъ вліяніе степени наполненія на критическую температуру растворовъ существенно разнится отъ вліянія того же фактора на критическую температуру чистыхъ веществъ: для чистаго амміака найдено (стр. 772), согласно съ теоріей Столѣтова, что температура исчезновенія (ϑ) повышается по мѣрѣ увеличенія степени наполненія, достигая максимума при критическомъ наполненіи и падая при дальнѣйшемъ увеличеніи степени наполненія; здѣсь же она падаетъ безпрерывно.

---

[1]) Raoult, Compt. Rend. 87, 167 (*1878*).

Критическая температура растворовъ не представляетъ особенной точки кривой относительно степени наполненія.

Вліяніе степени наполненія на критическую температуру растворовъ подвергнуто систематическому изслѣдованію въ растворахъ въ сѣрнистомъ ангидридѣ [1]. На основаніи данныхъ, полученныхъ для сѣрнистаго ангидрида, будетъ впослѣдствіи доказано, что это вліяніе вполнѣ согласно съ теоріей; подобно тому, какъ оказалось возможнымъ предвидѣть [2]) вліяніе степени наполненія на критическую температуру чистыхъ веществъ (на основаніи теоріи, данной Эндрьюсомъ [3]) для одного тѣла), точно также можно на основаніи теоріи Ванъ деръ Ваальса и Дюгема [4]), относящейся къ смѣсямъ, вполнѣ объяснить вліяніе степени наполненія на критическую температуру растворовъ.

Покамѣстъ можно довольствоваться слѣдующими указаніями: вообразимъ снова двѣ трубочки одинаковаго объема и равной концентраціи, но не одинаковой, хотя и не очень разнящейся степени наполненія: первая—α_1, вторая—α_2. Менискъ пусть исчезаетъ въ первой внизу при температурѣ ϑ_1, во второй вверху трубки, при температурѣ ϑ_2; значитъ: $\alpha_1 < \alpha_2$. Въ моментъ исчезновенія мениска концентрація *жидкой* фазы во второй трубкѣ равна концентраціи *парообразной* фазы въ первой, но отнюдь не концентраціи жидкой фазы въ первой. Въ виду трудной летучести растворенпаго вещества слѣдуетъ предположить, что оно преобладаетъ въ жидкой фазѣ. Отсюда слѣдуетъ, что жидкій растворъ въ первой трубкѣ (меньшаго наполненія) *болѣе* концентрированъ, чѣмъ во второй, и такъ какъ критическая температура возрастаетъ по мѣрѣ увеличенія концентраціи, то она и должна въ первомъ случаѣ лежать выше, чѣмъ во второмъ, что вполнѣ подтверждается опытомъ.

Вліяніе природы растворевнаго вещества. Относительно повышенія *точки кипѣнія* растворовъ извѣстно, что оно зависитъ для даннаго растворителя только отъ *молекулярнаго вѣса* растворевнаго вещества: «эквимолекулярныя количества повышаютъ температуру кипѣнія даннаго растворителя на одинаковую величину» — извѣстный законъ, высказанный впервые

---

[1]) Ср. гл. III.

[2]) Столѣтовъ, loc. cit.

[3]) Andrews, Pogg. Ann. Erg.-Band 5, 64 (*1871*).

[4]) Ср. стр. 752.

Раулемъ [1]). Разсмотримъ, на сколько этотъ законъ приложимъ къ повышенію «абсолютной» температуры кипѣнія растворовъ: представляетъ-ли коэффиціентъ концентраціи величину постоянную, независящую отъ природы раствореннаго вещества, а повышеніе критической температуры коллигативное свойство [2]), или же оно зависитъ отъ строенія изслѣдуемыхъ веществъ?

Для рѣшенія этого вопроса полученные для растворовъ въ аміакѣ коэффиціенты концентраціи K сопоставлены въ ниже слѣдующей таблицѣ 23. Для сравненія указаны въ столбцѣ E: молекулярныя повышенія температуры кипѣнія тѣхъ же растворовъ, найденныя Франклиномъ и Краусомъ [3]), а, кромѣ того, молекулярные вѣса и точки кипѣнія изслѣдованныхъ веществъ. (См. табл. на стр. 791).

Числа, помѣщенныя въ таблицѣ, представляютъ на первый видъ довольно пеструю картину: ихъ необходимо однако подвергнуть критикѣ [4]).

Изслѣдованныя вещества можно распредѣлить на основаніи величины ихъ коэффиціентовъ на три группы:

1. Вещества съ самымъ меньшимъ коэффиціентомъ: нафталинъ и камфора; это вещества весьма летучія, сублимирующіяся уже при обыкновенной температурѣ;

2. Вещества, которыхъ коэффиціенты заключаются въ предѣлахъ отъ 212 до 275: углеводороды, амины и мочевина; это тѣла, которыя и въ другихъ отношеніяхъ представляютъ типъ нормальный въ растворахъ; реакція съ растворителемъ здѣсь почти совсѣмъ невѣроятна;

3. Вещества, у которыхъ коэффиціентъ больше; это кислородныя соединенія: спирты, кетоны и эфиръ винной кислоты. Относительно этой группы слѣдуетъ однако замѣтить слѣдующее:

a) что гидроксильныя соединенія вообще отличаются наклонностью къ полимеризаціи [5]), особенно въ растворителяхъ, не содержащихъ гидроксильной группы [6]); въ этомъ случаѣ K должно

---

[1]) Raoult, Compt. Rend. 87, 167 (*1878*).

[2]) Ostwald, Lehrb. allg. Chem. 1. 1122 (*1891*).

[3]) Franklin and Kraus, Amer. Chem. Journ. 20, 820 (*1898*).

[4]) При критическомъ разборѣ результатовъ я пользовался совѣтами П. И. Вальдена.

[5]) Van't Hoff. Vorlesungen, 3, 15, 78; Guye, Arch. sc. phys. [3] 31, 1 (*1894*).

[6]) Van't Hoff. Vorlesungen, 2, 52.

Таблица 23.

Коэффиціенты растворовъ въ амміакѣ.

Вещество.	Формула.	Мол. вѣсъ.	Точ. кип. [1].	*E*	*K*
A. Углеводороды.					
1. Дифенилметанъ . .	$CH_2(C_6H_5)_2$	168	261	—	166
2. Трифенилметанъ .	$CH(C_6H_5)_3$	244	359	—	275
3. Нафталинъ . . .	$C_{10}H_8$	128	217	—	114
4. Антраценъ . . .	$C_{14}H_{10}$	178	>360	—	212
5. Фенантренъ . . .	$C_{14}H_{10}$	178	340	—	202
					218
B. Амины.					
6. Дифениламинъ . .	$NH(C_6H_5)_2$.	169	310	—	231
7. α-Нафтиламинъ . .	$NH_2(C_{10}H_7)$	143	300	—	213
8. β-Нафтиламинъ . .	$NH_2(C_{10}H_7)$	143	?	—	234
					226
C. Амиды кислотъ.					
9. Мочевина	$CO(NH_2)_2$	60	?	3,11	213
D. Алкоголи.					
10. α-Нафтолъ. . . .	$C_{10}H_7(OH)$	144	279	—	>219
11. β-Нафтолъ. . . .	$C_{10}H_7(OH)$	144	287	—	280
12. Резорсинъ. . . .	$C_6H_4(OH)_2$	110	280	3,52	<318
E. Кетоны.					
13. Бензилъ.	$C_2O_2(C_6H_5)_2$	210	?	—	391
14. Антрахинонъ. . .	$C_{14}H_8O_2$	208	374	—	>323
15. Камфора	$C_{10}H_{16}O$	152	204	—	81
F. Эфиры.					
16. Метил. эфиръ *d*-винной кисл.	$C_2H_2(OH)_2(COOCH_3)_2$	178	280	—	403

[1]) Landolt-Börnstein. Tabellen, стр. 163. Berlin, *1894*.

было бы получиться меньше нормальнаго, на дѣлѣ же оно больше;

b) тѣла, содержащія гидроксильную или карбонильную группу, могутъ съ амміакомъ вступать въ химическую реакцію, напр. по схемѣ:

$$ROH + NH_3 = RNH_2 + H_2O$$

или

$$RNH_2 + ROH = R_2NH + H_2O$$

Такая реакція примѣняется на самомъ дѣлѣ въ техникѣ для полученія нафтиламина изъ нафтола [1]). Очевиднымъ слѣдствіемъ такого рода реакціи является увеличеніе количества частицъ, находящихся въ растворѣ (т. е. величины *n* въ формулѣ 1 на стр. 787), и этого обстоятельства совершенно достаточно для того, чтобы объяснить увеличеніе повышенія критической температуры Δ и коэффиціента *K*, вычисленнаго по этому повышенію. Это предположеніе укрѣпляется еще больше тѣмъ фактомъ, что большинство взрывовъ произошло какъ разъ съ веществами третьей группы, вѣроятно вслѣдствіе дѣйствія образовавшейся воды на стекло (ср. напр. табл. 14).

Если, слѣдовательно, оставить покамѣстъ въ сторонѣ вещества легко летучія и такія, которыя реагируютъ съ растворителемъ, то нужно придти къ заключенію, что молекулярное повышеніе критической температуры не зависитъ отъ природы растворенн аго вещества; для растворовъ въ жидкомъ амміакѣ эта величина равна въ среднемъ 219.

Всетаки, нельзя не сознаться въ томъ, что вывести такого рода заключеніе было бы пока весьма рискованно, если бы послѣдующія опредѣленія съ сѣрнистымъ ангидридомъ, какъ растворителемъ, не оправдали съ гораздо большею точностью высказаннаго здѣсь заключенія (ср. табл. 43).

---

[1]) Ср. Бейльштейнъ, Handbuch d. org. Chem. стр. 2. 591 (*1896*) а также работы: Merz und Weith. Berl. Ber. (*1880*); 13,1298 Benz, Berl. Ber. 16. 8 (*1883*; Zincke, Berl. Ber. 16, 889 (*1883*).

Таблица 43.

Сопоставленіе коэффиціентовъ концентраціи.

Вещество.	Формула.	Мол. вѣсъ.	K въ NH_3	K въ SO_2	$\frac{K_{SO_2}}{K_{NH_3}}$
A. Углеводороды.					
1. Дифенилметанъ . .	$CH_2(C_6H_5)_2$	168	166	—	—
2. Трифенилметанъ .	$CH(C_6H_5)_3$	244	275	(928)	3,37
3. Нафталинъ . . .	$C_{10}H_8$	128	114	(400)	3,51
4. Антраценъ . . .	$C_{14}H_{10}$	178	212	738	3,51
5. Фенантренъ . . .	$C_{14}H_{10}$	178	202	729	3,61
				733	
B. Амины.					
6. Дифениламинъ . .	$NH(C_6H_5)_2$	169	231	775	3,35
7. α-Нафтиламинъ . .	$NH_2(C_{10}H_7)$	143	213	712	3,34
8. β-Нафтиламинъ . .	$NH_2(C_{10}H_7)$	143	234	782	3,34
				756	
C. Алкоголи.					
9. Резорсинъ. . . .	$C_6H_4(OH)_2$	110	<318	650	>2,04
10. Гидрохинонъ. . .	$C_6H_4(OH)_2$	110	—	671	—
11. α-Нафтолъ . . .	$C_{10}H_7(OH)$	144	>219	711	<3,25
12. β-Нафтолъ . . .	$C_{10}H_7(OH)$	144	280	701	2,51
				683	
D. Кетоны.					
13. Бензилъ	$C_2O_2(C_6H_5)_2$	210	391	(914)	2,34
14. Антрахинонъ . .	$C_{14}H_8O_2$	208	>323	985	<3,05
15. Камфора . . .	$C_{10}H_{16}O$	152	81	(421)	5,20
E. Эфиры.					
16. Эфиръ винной кисл.	$C_2H_2(OH)_2(COOCH_3)_2$	178	403	726	1,80
F. Амиды кислотъ.					
17. Мочевина	$CO(NH_2)_2$	60,1	213	>359	>1,68

(Окончаніе слѣдуетъ).

Электропроводность бромныхъ растворовъ.

В. А. Плотникова.

1. Матеріалы и методъ изслѣдованія.

Бромистый этилъ (отъ Кальбаума) взбалтывался съ водою для удаленія спирта, сушился фосфорнымъ ангидридомъ и перегонялся съ дефлегматоромъ; для опытовъ была взята фракція 37,6°—37,8° (при 748 мм.).

Бромъ также взбалтывался съ большимъ количествомъ воды для удаленія слѣдовъ хлора, [1]) сушился фосфорнымъ ангидридомъ и перегонялся съ дефлегматоромъ; почти весь бромъ перегонялся въ предѣлахъ двухъ десятыхъ градуса (58,°2—58,°4 при 754 мм.).

Для полученія бромистой сурьмы мелкій порошокъ металлической сурьмы вносился небольшими порціями въ сѣроуглеродный растворъ брома; по окончаніи реакціи отгонялся сѣроуглеродъ и избытокъ брома, затѣмъ перегонялась бромистая сурьма, застывавшая въ пріемникѣ въ безцвѣтную кристаллическую массу. Для окончательнаго очищенія и для превращенія кристаллической массы въ мелкій порошокъ бромистая сурьма растворялась въ сухомъ и чистомъ сѣроуглеродѣ; по испареніи сѣроуглерода въ пустотѣ $SbBr_3$ выдѣляется въ безцвѣтныхъ иглахъ, или, при взбалтываніи раствора, въ видѣ бѣлоснѣжнаго кристаллическаго порошка.

Для опытовъ съ пятибромистымъ фосфоромъ былъ взятъ препаратъ отъ Кальбаума. Комплексныя соединенія бромистаго алюминія получались по способамъ, описаннымъ въ прежнихъ сообщеніяхъ [2]).

Всѣ препараты сохранялись въ запаянныхъ стеклянныхъ сосудахъ.

Опредѣленіе электропроводности производилось по способу Кольрауша-Оствальда, съ мостикомъ Витстона и телефономъ [3]). Всѣ сосуды для опредѣленія электропроводности были снабжены хорошо притертыми стеклянными пробками. Горизонтальные, изъ толстой платиновой жести электроды припаивались къ стекляннымъ трубкамъ, которыя были впаяны или въ пробку (по обыкновенному типу Аррениуса) [4]) или въ стѣнки прибора.

Сосуды помѣщались въ Оствальдовскій термостатъ, температура котораго во всѣхъ опытахъ равнялась 18°.

---

[1]) Густавсонъ, Органическія соединенія въ ихъ отношеніяхъ къ галоиднымъ солямъ алюминія, 13.

[2]) Ж. Р. Х. О. 33, (*1901*), 91; 34, 697; Zeitschr. für anorg. Ch. 31, 127.

[3]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, стр. 395 и слѣд.

[4]) Тамъ же, 401.

Электроды не платинировались, такъ какъ платиновая чернь растворяется въ бромѣ: послѣ 18-часоваго сохраненія въ бромѣ платинированный электродъ потерялъ въ вѣсѣ одинъ миллиграммъ; не платинированный электродъ послѣ сохраненія въ бромѣ въ теченіе нѣсколькихъ часовъ въ вѣсѣ не измѣнился.

При измѣреніи сопротивленій выше 1000 омовъ съ неплатинированными электродами получается отчетливый минимумъ звука; при сопротивленіи около 100 омовъ минимумъ уловить трудно; въ такихъ случаяхъ въ ту вѣтвь, гдѣ находится изслѣдуемый электролитъ, включалось добавочное сопротивленіе; при сопротивленіи же менѣе 10 омовъ снова получается совершенно отчетливый минимумъ звука.

Для опредѣленія константъ прибора (ёмкости сопротивленія, Wiederstandskapacität) измѣрялось сопротивленіе $\frac{1}{50}$ или $\frac{1}{100}$ нормальнаго раствора KCl [1]). При опытахъ употреблялись три прибора, ёмкость сопротивленія которыхъ равнялась соотвѣтственно: 0,0571; 0,0820; 0,0326.

Измѣненіе концентраціи раствора достигалось или внесеніемъ новаго количества раствореннаго тѣла, или приливаніемъ растворителя; и въ томъ и въ другомъ случаѣ количество прибавленнаго вещества опредѣлялось по измѣненію вѣса прибора, который взвѣшивался съ точностью до 1 миллиграмма.

Удѣльная электропроводность (K) выражена вездѣ въ обратныхъ омахъ [2]). Молекулярная электропроводность (μ) вычислялась по формулѣ $\mu = K\varphi$, гдѣ φ означаетъ число кубич. сант., въ которыхъ растворена граммолекула вещества.

Объемъ раствора опредѣлялся вычисленіемъ, при чемъ удѣльный вѣсъ раствора принимался равнымъ удѣльному вѣсу растворителя; поэтому числа, относящіяся къ молекулярной электропроводности, носятъ лишь приближенный характеръ.

Передъ каждой новой серіей опытовъ приборы промывались крѣпкой азотной кислотой, крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали, водой, спиртомъ и эфиромъ, сушились въ воздушной банѣ при 150° и охлаждались въ токѣ воздуха, который предварительно пропускался черезъ 3 стклянки съ H_2SO_4, колонки съ $CaCl_2$ и натристой известью и трубку съ фосфорнымъ ангидридомъ. Всѣ стеклянные сосуды, въ которыхъ сохранялись препараты, передъ наполненіемъ высушивались такимъ же образомъ.

---

[1]) Ostwald-Luther, 407.

[2]) Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, 66.

2. Комплексъ $AlBr_7CS_2$.

По отношенію къ электрическому току чистый бромъ можно считать непроводникомъ: [1]) съ приборомъ, который даетъ еще возможность замѣтить электропроводность въ стомилліонную долю обратнаго ома, нельзя было обнаружить электропроводности взятаго для опытовъ брома. По опытамъ П. И. Вальдена, [2]) бромные растворы обыкновенныхъ электролитовъ также не обладаютъ замѣтной электропроводностью; Вальденъ изслѣдовалъ бромный растворъ бромистаго калія при разведеніи $V=228$ (V означаетъ число литровъ, въ которыхъ растворена граммолекула), растворъ іодистаго тетраметиламмонія $(CH_3)_4NJ$ ($V=50$) и трибромуксусной кислоты CBr_3COOH ($V=594$); ни въ одномъ изъ перечисленныхъ растворовъ не удалось обнаружить электропроводности. По произведеннымъ мною опытамъ такимъ же непроводникомъ оказывается растворъ бромистаго алюминія какъ чистаго, такъ и въ смѣси съ іодомъ. Но совершенно иначе относятся къ электрическому току бромные растворы изслѣдованныхъ мною комплексныхъ соединеній бромистаго алюминія: $AlBr_7CS_2$ и $AlBr_5C_2H_5BrCS_2$.

Разбавленные (2—3%) растворы комплексныхъ соединеній обладаютъ ничтожною электропроводностью; при дальнѣйшемъ увеличеніи концентраціи электропроводность становится непостоянной: достаточно встряхнуть приборъ, чтобы электропроводность измѣнилась въ нѣсколько разъ.

Тотчасъ послѣ взбалтыванія раствора электропроводность значительно уменьшается, затѣмъ быстро возвращается приблизительно къ прежней величинѣ. Особенно рѣзко обнаруживается измѣнчивость электропроводности для растворовъ, содержащихъ отъ 5—10% комплекса.

Болѣе крѣпкіе растворы обладаютъ большимъ постоянствомъ: разстояніе, на которое при взбалтываніи раствора передвигается нулевая точка на измѣрительной проволокѣ, становится все меньше и меньше и соотвѣтственно уменьшается разница между величиной электропроводности, наблюдавшейся до взбалтыванія прибора и установившейся послѣ взбалтыванія. Наконецъ, при концентраціи около 20%, электропроводность принимаетъ совершенно опредѣленную, и при томъ довольно значительную величину, на которую нисколько

[1]) Walden, Ueber abnorme Elektrolyte, Zeitschr. für physik. Chemie 43, (*1903*), 430.

[2]) Walden, Ueber einige anorganische Lösungs-und Ionisierungsmittel; Zeitschr. für anorg. Ch., 25, (*1900*), 220.

не вліяетъ взбалтываніе прибора и которая не измѣняется съ теченіемъ времени. Для примѣра привожу нѣкоторые опыты.

I. Комплексъ $AlBr_7CS_2$; концентрація 5,2%. Послѣ взбалтыванія $K=4.10^{-7}$; затѣмъ быстро увеличивается до 4.10^{-3} (черезъ 6 мин.); послѣ новаго взбалтыванія $K=5.10^{-7}$.

II. Комплексъ $AlBr_7CS_2$, 14,4%; отсчетъ на измѣрительной проволокѣ до взбалтыванія 530; черезъ 1 минуту послѣ взбалтыванія: 525; черезъ 4 мин.: 530.

Ш. $AlBr_7CS_2$, 17%. 6-го іюня, 7 час. веч., отсчетъ 554; 7-го іюня, 11 час. дня, отсчетъ 553½.

Какъ видно изъ приведенныхъ здѣсь наблюденій, электропроводность крѣпкихъ растворовъ комплекса $AlBr_7CS_2$ не измѣняется даже послѣ сохраненія раствора въ теченіе 16 часовъ въ приборѣ для опредѣленія электропроводности; слѣдовательно, соприкосновеніе съ платиновыми электродами и неизбѣжное присутствіе слѣдовъ влаги не оказываютъ замѣтнаго вліянія на электропроводность крѣпкихъ бромныхъ растворовъ комплекснаго соединенія.

Чтобы устранить подозрѣніе, не зависитъ-ли измѣнчивость электропроводности 5—10% растворовъ отъ присутствія платиновыхъ электродовъ, было сдѣлано нѣсколько опытовъ съ угольными электродами. Растворъ помѣщался въ U-образную трубку, въ обоихъ колѣнахъ которой укрѣплялись вертикальные цилиндрическіе угольные электроды; для отдѣльныхъ опытовъ былъ взятъ растворъ съ постоянной и съ непостоянной (по прежнимъ наблюденіямъ въ приборѣ съ платиновыми электродами) электропроводностью; при этомъ обнаружены были совершенно тѣ же явленія, какъ и въ сосудѣ съ платиновыми электродами. (См. табл. на стр. 798).

Обладавшій постоянной электропроводностью растворъ послѣдняго V опыта таблицы былъ разбавленъ вдвое; электропроводность полученнаго такимъ образомъ раствора оказалась измѣнчивой.

Въ V-й серіи опытовъ измѣненіе концентраціи достигалось разбавленіемъ раствора; въ остальныхъ—раствореніемъ новаго количества комплекса.

Соединеніе $AlBr_7CS_2$ можно получить или дѣйствіемъ брома на сѣроуглеродный растворъ $AlBr_3$, или дѣйствіемъ сѣроуглерода на бромный растворъ $AlBr_3$; числа I и II таблицъ относятся къ комплексу, приготовленному первымъ способомъ; для остальныхъ опытовъ комплексъ приготавливался по второму изъ указанныхъ способовъ; разница между результатами, полученными для различныхъ препаратовъ, не выходитъ изъ предѣловъ погрѣшности опыта.

Удѣльная электропроводность крѣпкихъ растворовъ равняется 0,005—0,006, т. е. представляетъ величину одного порядка съ электропроводностью соляныхъ водныхъ растворовъ (для децинор-

Таблица электропроводности бромныхъ растворовъ комплекснаго соединенія $AlBr_7CS_2$.

I.		II.		III.		IV.		V.		VI.	
%	*K*	%	*K*	%	*K*	%	*K*	%	*K*	%	*K*
3,24		9,9	$34,10^{-8}$	4,5	$30,10^{-8}$	4,2	$38,10^{-8}$	насыщ.	0,0064	3,0	$38,10^{-8}$
3,88	$40,10^{-8}$	10,3	0,0027	12,6	0,0051	5,2		45,7	0,0061	4,4	$32,10^{-8}$(?)
4,59		11,5	0,0037	14,5	0,0055	5,7	измѣнчива.	43,0	0,0062	6,0	
5,4	$34,10^{-8}$	14,2	0,0053	15,9	0,0055	12,6		35,0	0,0062	9,1	
6,0		29,2	0,0057	33,6	0,0055	23,7	0,0057	33,6	0,0062	10,7	измѣнчива.
8,2	$32,10^{-8}$	—	—	—	—	—	—	31,9	0,0058	12,0	
8,7	$34,10^{-8}$	—	—	—	—	—	—	27,9	0,0058	14,0	измѣнчива.
9,9	$32,10^{-8}$	—	—	—	—	—	—	25,0	0,0057	14,4	
15,5	0,0058	—	—	—	—	—	—	23,3	0,0057	15,7	0,0057
—	—	—	—	—	—	—	—	21,5	0,0057	17,0	0,0057
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22,1	0,0057
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24,7	0,0057

мальнаго раствора KCl $K_{18}=0,0112$). Измѣненіе концентраціи вліяетъ лишь очень слабо на величину удѣльной электропроводности крѣпкихъ растворовъ: такъ, для 45%-го раствора $K=0,0061$, тогда какъ для 15%-го раствора K въ среднемъ равняется около 0,0055; эта разница очень незначительна, но все-таки она превышаетъ величину возможной ошибки наблюденія и при томъ въ отдѣльныхъ рядахъ опытовъ замѣчается несомнѣнное стремленіе къ увеличенію удѣльной электропроводности съ возрастаніемъ концентраціи. Для болѣе разбавленныхъ, непостоянныхъ растворовъ, тамъ гдѣ еще было возможно найти нѣкоторую среднюю величину электропроводности, удѣльная электропроводность оказывается значительно меньше.

Что касается молекулярной электропроводности (μ) для 15—45% растворовъ, то она должна возрастать съ разведеніемъ почти пропорціонально φ, такъ какъ удѣльная электропроводность измѣняется въ указанныхъ предѣлахъ концентрацій лишь весьма мало. При дальнѣйшемъ разбавленіи, съ наступленіемъ «непостоянства», молекулярная электропроводность начинаетъ падать. Эти выводы справедливы, конечно, лишь въ томъ случаѣ, если молекулярный вѣсъ комплекса не измѣняется съ концентраціей; но пока не рѣшенъ вопросъ о величинѣ молекулы, нельзя вычислить точно и молекулярную электропроводность; поэтому въ приведенныхъ выше таблицахъ помѣщена лишь величина удѣльной электропроводности, K.

Для дальнѣйшихъ выводовъ представляется весьма существеннымъ вопросъ о томъ, не испытываетъ-ли комплексъ $AlBr_7CS_2$ при раствореніи въ бромѣ какихъ-нибудь глубокихъ химическихъ измѣненій. Съ этой точки зрѣнія представляетъ интересъ отношеніе бромныхъ растворовъ комплекса къ сѣрнистому углероду. Отъ прибавленія сѣроуглерода изъ растворовъ тотчасъ выдѣляется осадокъ, количество котораго увеличивается при стояніи раствора; изслѣдованіе осадка показываетъ, что такимъ образомъ выдѣляется изъ раствора тотъ же самый комплексъ $AlBr_7CS_2$; только при медленномъ осажденіи изъ бромнаго раствора комплексъ выдѣляется въ видѣ призматическихъ кристалликовъ, тогда какъ полученный обычнымъ способомъ комплексъ представляетъ на видъ аморфный порошокъ. При взбалтываніи маточнаго раствора съ водою почти не замѣчается тѣхъ признаковъ реакціи, которые наблюдаются при разложеніи водою растворовъ комплекса; при выпариваніи части воднаго слоя на платиновой крышкѣ почти не получается остатка окиси алюминія. Уже это обстоятельство даетъ возможность заключить, что сѣроуглеродъ осаждаетъ комплексъ почти нацѣло. Для

окончательнаго рѣшенія вопроса десятипроцентный растворъ, содержавшій 4,2 грамма комплекса и обладавшій непостоянной электропроводностью, былъ перелитъ изъ сосуда для опредѣленія электропроводности въ отсасывательную колбочку и осажденъ CS_2. Черезъ сутки маточный растворъ былъ слитъ, оставшіеся бромъ и сѣроуглеродъ удалены испареніемъ въ пустотѣ. Получилось комплекса (совершенно сухого) 3,9 грамма; при этомъ должно принять во вниманіе, что часть вещества осталась на платиновыхъ электродахъ и на стѣнкахъ сосуда для опредѣленія электропроводности, незначительная часть могла быть увлечена при сливаніи маточнаго раствора. Такое легкое выдѣленіе изъ раствора при дѣйствіи сѣроуглерода даетъ основаніе думать, что при раствореніи въ бромѣ соединеніе $AlBr_7CS_2$ не претерпѣваетъ глубокихъ химическихъ измѣненій, что подтверждается также отсутствіемъ значительнаго выдѣленія тепла при раствореніи въ бромѣ и при разведеніи бромныхъ растворовъ комплекса.

3. Электропроводность бромныхъ растворовъ комплекснаго соединенія $AlBr_5C_2H_5BrCS_2$.

I.		II.		III.		IV.		V.	
%	*K*	%	*K*	%	*K*	%	*K*	φ	μ
0,27	незамѣтна	13,8	измѣнчива	3,4	измѣнчива.	8,8	измѣнчива.	1110	5,6
0,56	13.10^{-7}	17,8	0,004 ?	4,5		9,0		954	5,2
1,4	81.10^{-7}	18,1	0,005 ?	12,3		11,2		950	5,0
2,05	измѣнчива.	21	0,0054	13,3		11,4		862	4,7
2,7		23,7	0,0054	21,5	0,0053	14,0		862	4,7 [1]
—	—	—	—	23,6	0,0054	24,4	0,0054	835	4,5
—	—	—	—	25,0	0,006 ?	29,2	0,0063	755	4,3
—	—	—	—	26,3	0,0056	33,1	0,0066	700	4,4
—	—	—	—	29,6	0,0064	—	—	690	4,4
—	—	—	—	31,0	0,0064	—	—	658	4,3
—	—	—	—	—	—	—	—	615	4.1

[1]) Случайно при одномъ и томъ же разведеніи въ 862 куб. сантиметра были сдѣланы два независимыхъ измѣренія въ отдѣльныхъ рядахъ наблюденій.

Результаты отдѣльныхъ рядовъ наблюденій весьма хорошо согласуются другъ съ другомъ, При вычисленіи μ молекулярный вѣсъ принимался равнымъ 612, соотвѣтственно формулѣ $AlBr_5C_2H_5BrCS_2$. Въ графахъ V собраны результаты всѣхъ измѣреній постоянной электропроводности за исключеніемъ 7-го опыта графы III-ей; въ этомъ опытѣ, по всей вѣроятности вслѣдствіе какой нибудь случайности, получилось число, не соотвѣтствующее результатамъ другихъ наблюденій; поэтому и въ таблицѣ оно помѣчено знакомъ вопроса.

Какъ видно изъ таблицъ, для комплекснаго соединенія $AlBr_5C_2H_5BrCS_2$ наблюдаются явленія совершенно аналогичныя тѣмъ, которыя были указаны выше для другого комплекснаго соединенія $AlBr_7CS_2$: увеличиваясь вмѣстѣ съ концентраціей, удѣльная электропроводность отъ ничтожной величины $81{,}10^{-8}$ (для $2^0/_0$-го раствора) возрастаетъ до 0,065 (при $33^0/_0$); для $3—15^0/_0$-го раствора электропроводность значительно мѣняется при взбалтываніи. Даже по числовой величинѣ электропроводности комплексы лишь немного отличаются другъ отъ друга: $AlBr_5C_2H_5BrCS_2$ оказывается нѣсколько лучшимъ электролитомъ и въ крѣпкихъ (постоянныхъ) растворахъ значительнѣе измѣняетъ удѣльную электропроводность въ зависимости отъ концентраціи, чѣмъ $AlBr_7CS_2$. Молекулярная электропроводность возрастаетъ съ разведеніемъ раствора. При сохраненіи въ сосудѣ съ платиновыми электродами электропроводность не измѣняется: для $20^0/_0$ раствора 9 іюня въ 5 час. отсчетъ 553; 10 іюня въ 3 час. отсчетъ 553. Интересно отмѣтить эту прочность соединенія $AlBr_5C_2H_5BrCS_2$, которое совершенно не измѣняется въ присутствіи брома, тогда какъ бромистый этилъ въ присутствіи $AlBr_3$ вступаетъ съ бромомъ въ энергичную реакцію [1]).

Отъ прибавленія бромистаго этила электропроводность бромныхъ растворовъ становится немного меньше. Отъ прибавленія сѣроуглерода комплексъ выдѣляется въ неизмѣненномъ видѣ; изъ $30^0/_0$-го раствора, заключавшаго 7,5 гр. комплекса и обладавшаго электропроводностью 0,064 выдѣлилось 6,9 гр.; принимая во вниманіе неизбѣжность потери вещества при промываніи и декантаціи, можно сказать, что и этотъ комплексъ при дѣйствіи сѣроуглерода выдѣляется изъ бромистаго раствора почти нацѣло.

Что касается непостоянства электропроводности, наблюдавшагося при опредѣленной концентраціи для обоихъ комплексовъ, причину

---

[1]) Mouneyrat, Bull. de la Soc. Ch. de Paris, 19, (*1898*), 497.

*

этого явленія вѣроятнѣе всего искать въ неоднородности раствора; быть можетъ, здѣсь образуется незамѣтная въ темнокрасномъ растворѣ эмульсія, подобно тому, какъ было найдено Рихтеръ-Ржевской для растворовъ брома въ гидратахъ бромистаго водорода [1]).

Описанные выше опыты показываютъ, что въ бромномъ растворѣ соединенія $AlBr_7CS_2$ и $AlBr_5C_2H_5BrCS_2$ представляютъ собою хорошіе электролиты, тогда какъ бромные растворы бромистаго алюминія тока не проводятъ; такимъ же непроводникомъ, по изслѣдованію Гампе [2]), оказывается и расплавленный $AlBr_3$. Такимъ образомъ, значительное измѣненіе въ химическихъ свойствахъ составныхъ частей, которое наблюдается при образованіи комплексовъ и особенно ясно выражается въ реакціяхъ разложенія водою, отразилось самымъ рѣзкимъ образомъ и на электрохимическихъ свойствахъ комплекса. Это необычайное возрастаніе электропроводности съ образованіемъ комплексовъ настолько замѣчательно, что должно найти выраженіе въ формулахъ, выражающихъ конституцію комплексныхъ соединеній. Относительно причины электролитической проводимости существуетъ несколько разнообразныхъ мнѣній, но всѣ они сходятся въ томъ, что подъ вліяніемъ тока электролитъ образуетъ іоны, которые существуютъ въ свободномъ видѣ, хотя бы въ самомъ незначительномъ количествѣ и въ теченіе самаго незначительнаго промежутка времени (Клаузіусъ, Коноваловъ [3]). Іоны брома принадлежатъ къ числу типичныхъ; однако, бромистый алюминій не распадается на іоны и пріобрѣтаетъ эту способность только послѣ образованія комплексовъ. Значительное выдѣленіе тепла при образованіи комплексовъ и большая ихъ устойчивость въ сравненіи съ $AlBr_3$ по отношенію къ разлагающему дѣйствію воды, казалось, даютъ, основаніе считать комплексныя соединенія болѣе «прочными»; между тѣмъ, по отношенію къ электрическому току, именно комплексныя соединенія и оказываются самыми неустойчивыми. Чтобы объяснить эту электрохимическую неустойчивость, естественнѣе всего, вмѣстѣ съ Вернеромъ, допустить, что іоны, бывшіе въ тѣсномъ взаимодѣйствіи въ простой соли, удалились другъ отъ друга при образованіи комплекса, новыя же составныя части вступили въ тѣсное соединеніе съ однимъ изъ іоновъ, образовавши около него изолирующую оболочку; получился болѣе

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 35, 446—448.

[2]) Ostwald, Lehrbuch der allg. Ch., 2, I, Th, 778.

[3]) Ж. Р. Х. О. 26, 50.

«прочный» комплексный іонъ [1]), вслѣдствіе чего и комплексныя соединенія обладаютъ свойствами солей въ большей степени, чѣмъ чистый бромистый алюминій. Приписывая комплексамъ простѣйшія (эмпирическія) формулы, распаденіе на іоны можно выразить слѣдующими уравненіями:

$$AlBr_7CS_2 = [AlBr_4,CS_2]^{+++} + 3\overline{Br}$$

$$AlBr_5C_2H_5BrCS_2 = [Al, C_2H_5Br,, Br_2, CS_2]^{+++} + 3\overline{Br}$$

или, для удвоеннаго молекулярнаго вѣса:

$$2AlBr_5C_2H_5BrCS_2 = [Al, AlBr_3, 2C_2H_5Br, 2CS_2, Br_4]^{+++} + 3\overline{Br}$$

Составъ продуктовъ разложенія водою показываетъ, что обозначенныя въ скобкахъ соединенія находятся въ тѣсномъ взаимодѣйствіи другъ съ другомъ, [2]) какъ и слѣдовало ожидать отъ составныхъ частей одного и того же іона.

4. Бромистая сурьма.

Бромистая сурьма растворяется въ бромѣ съ охлажденіемъ; насыщенный растворъ содержитъ около $48^0/_0$ $SbBr_3$. Растворы проводятъ токъ слабо: удѣльная электропроводность крѣпкихъ растворовъ едва достигаетъ 0,0001. Въ большинствѣ случаевъ электропроводность свѣжеприготовленныхъ растворовъ съ теченіемъ времени постепенно увеличивается, пока не достигнетъ, наконецъ, постоянной величины. Время, которое требуется для достиженія постоянной электропроводности, измѣняется въ зависимости отъ концентраціи раствора и отъ количества вещества, введеннаго въ растворъ послѣ предшествовавшаго измѣренія. Медленнѣе всего устанавливается электропроводность для $20-30^0/_0$-ныхъ растворовъ. Вотъ нѣсколько выписокъ изъ дневника наблюденій:

1) Концентрація $19,3^0/_0$. Послѣдняя навѣска бромистой сурьмы 2,4 гр. (измѣненіе концентраціи достигалось раствореніемъ новыхъ порцій $SbBr_3$). Въ магазинѣ сопротивленій включено 3000 омовъ.

Время отъ начала опыта:	0	2 м.	7 м.	19 м.	29 м.	38 м.
Отсчетъ на измѣрит. провол.:	$122^1/_2$ мм.	124 »	$127^1/_2$	136	143	$148^1/_2$

Время:	47 м.	53 м.	1 ч. 7 м.	1 ч. 24 м.	3 ч. 37 м.	4 ч. 17 м.	7 ч. 22 м.	7ч. 40 м.
Отсчетъ:	$153^1/_2$	$158^1/_2$	172	184	225	229	$237^1/_2$	$237^1/_2$

Время:	19 ч. 12 м.	53 ч.
Отсчетъ:	$236^1/_2$	$236^1/_2$

---

[1]) Abbegg und Bodländer, Zeitschr. anorg. Ch., 20.

[2]) В. А. Плотниковъ, «О сложныхъ соединеніяхъ хлористаго и бромистаго алюминія».

2) Концентрація 26,96%. Послѣдняя навѣска 1,2 гр. Включено 1800 омовъ.
Время: 0 12 ч. 34 м. 13 ч. 35 м.
Отсчетъ: 494 507 507
3) Концентрація 41,86%. Включено 800 омовъ.
Время: 0 15 м. 30 м.
Отсчетъ: 420 $419^1/_2$ 420, т. е. не измѣняется съ теченіемъ времени.

Взбалтываніе раствора совершенно не вліяетъ на электропроводность. Отъ прибавленія іода электропроводность увеличивается. Приведенныя ниже таблицы относятся къ постоянной, установившейся электропроводности. Для удобства обозрѣнія, результаты четырехъ отдѣльныхъ рядовъ наблюденій собраны въ одну таблицу (I). Измѣненіе концентраціи достигалось въ однихъ опытахъ посредствомъ приливанія брома, въ другихъ посредствомъ прибавленія $SbBr_3$. Для вычисленія μ молекулярный вѣсъ бромистой сурьмы принятъ равнымъ 360, соотвѣтственно формулѣ $SbBr_3$.

I.

%	$K.10^6$	%	$K.10^6$	%	$K.10^6$	%	$K.10^6$
7,1	0,14	21,5	5,6	29,4	25	38,5	65
13,2	0,2	21,7	7,5	31	31	40,2	77
15,5	1	22	8,8	33,7	38	41,7	91
17,2	1,4	23,2	10	34,5	46	47,7	98
18,0	2,5	25,1	11	35,4	55	4,7	едва замѣтна.
18,9	3,1	27	19	36,7	57		
19,3	3,4	28,8	25	37,8	57		
20,4	5,2	29	24	38,4	58		

II.

φ	918	621	552	478	445	418
1000μ	2	2,1	3,2	5,4	8,3	10
φ	409	356	318	312	251	—
1000μ	10	13,5	18,2	18,3	24,5	—

Удѣльная и молекулярная электропроводности непрерывно возрастаютъ съ увеличеніемъ концентраціи. Растворы, содержащіе

менѣе 15°/$_0$ $SbBr_3$, обладаютъ весьма малой удѣльной электропроводностью; при дальнѣйшемъ увеличеніи концентраціи электропроводность становится значительно больше: такъ для 7°/$_0$ $K = 14.10^{-8}$, для 13°/$_0$ $K = 22,10^{-8}$, тогда какъ для 16°/$_0$ удѣльная электропроводность равняется уже 111.10^{-8}. Начиная приблизительно съ 25°/$_0$, измѣненіе электропроводности становится еще болѣе рѣзкимъ; въ кривой замѣчается поворотъ (рис. 1); концентрація въ 24,3°/$_0$ соотвѣтствуетъ формулѣ $SbBr_{17}$ или $SbBr_5 . 3Br_4$. Этой же концентраціи соотвѣтствуетъ поворотъ въ кривой молекулярной электропроводности (рис. 2 кривая Sb; кривыя начерчены не въ одинаковомъ масштабѣ: для Sb по оси ординатъ отложены значенія 1000 μ, для P—μ).

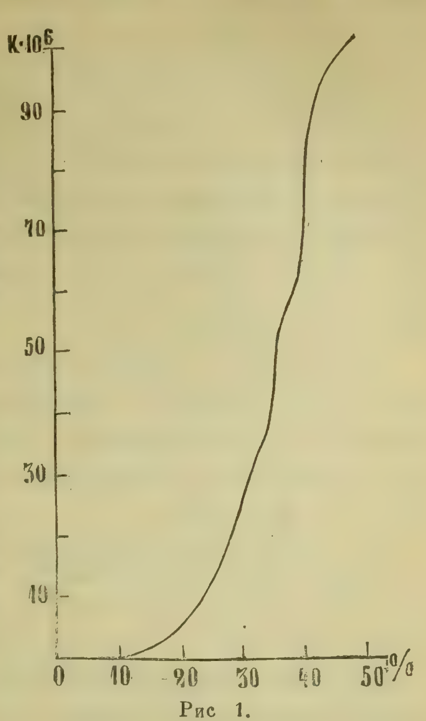


Рис 1.

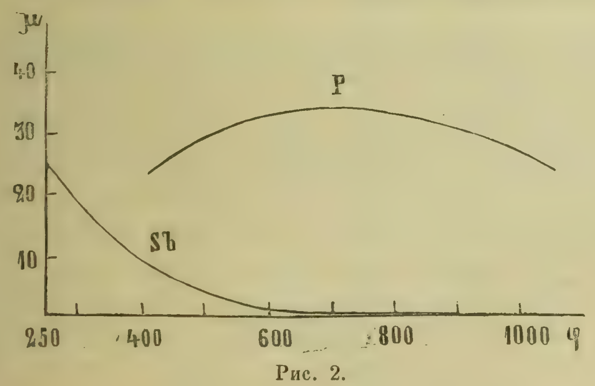


Рис. 2.

5. Пятибромистый фосфоръ.

При раствореніи пятибромистаго фосфора въ бромѣ происходитъ выдѣленіе тепла; насыщенный растворъ содержитъ около 37°/$_0$ PBr_5.

Разведенные растворы обнаруживаютъ весьма незначительную электропроводность. При концентраціяхъ отъ 4 до 13°/$_0$ электро-

проводность сильно измѣняется отъ взбалтыванія раствора. Особенно велико это измѣненіе для 5—10%-ныхъ растворовъ: тотчасъ послѣ встряхиванія прибора электропроводность дѣлается ничтожной, но затѣмъ скоро возвращается къ прежней величинѣ; при концентраціяхъ, близкихъ къ только что указаннымъ, точка, соотвѣтствующая минимуму звука, перемѣщается послѣ взбалтыванія лишь на нѣсколько дѣленій и быстро возвращается къ прежнему положенію; наконецъ растворы, содержащіе болѣе 13% PBr_5, совершенно не измѣняютъ своей электропроводности при взбалтываніи. Такимъ образомъ, здѣсь наблюдаются явленія, совершенно аналогичныя тѣмъ, которыя были указаны для комплексныхъ соединеній бромистаго алюминія.

Непостоянство электропроводности вѣроятнѣе всего и въ данномъ случаѣ объяснить неоднородностью раствора; для PBr_5 это предположеніе подтверждается тѣмъ, что въ нѣкоторыхъ растворахъ съ непостоянной электропроводностью можно совершенно ясно замѣтить капли масла.

Съ теченіемъ времени электропроводность не измѣняется.

Опытъ: концентрація 14,3%; навѣска PBr_5 1,3 гр.; включено 2 ома; 25 мая въ 5 час. отсчетъ 411½; 26 мая въ 1 час. 12 м. отсчетъ 411.

Слѣдовательно, и въ этомъ отношеніи растворъ PBr_5 сходенъ съ комплексными соединеніями бромистаго алюминія.

Таблица электропроводности бромныхъ растворовъ PBr_5.

I.		II.		III.		IV.		V.	
%	*K*	%	*K*	%	*K*	%	*K*	%	*K*
13,8	0,0257	9,7	измѣнчива	3,31	$87,10^{-8}$	8,6	измѣнч.	3,4	$91,10^{-8}$
24,6	0,0553	12,7		4,26	$99,10^{-8}$	9,5		4,6	измѣнчива.
30,1	0,0584	16,4	0,0366	4,91	$109,10^{-8}$?	14,3	0,0287	5,1	
		21,1	0,0501	5,48	$119,10^{-8}$?	15,4	0,0330		
		31,3	0,0593	5,85	измѣнчива	18,8	0,0430		
		34,3	0,0558	8,25		23,3	0,0534		
				11,1		28,5	0,0567		
				13,9	0,0253	насыщ. (около 36)	0,0534		
				23,0	0,0516				
				29,2	0,0569				

Съ увеличеніемъ концентраціи отъ 5% ($K = 0,000001$) до 15% ($K = 0,03$) электропроводность увеличилась въ 30000 разъ. Крѣпкіе растворы представляютъ собою вполнѣ хорошіе проводники электричества: удѣльная электропроводность 32% раствора въ 6 разъ превосходитъ удѣльную электропроводность воднаго децинормальнаго раствора KCl, въ полтора раза меньше электропроводности нормальнаго раствора KCl и въ $3^1/_2$ раза меньше электропроводности насыщеннаго раствора NaCl; такимъ образомъ, водный растворъ типичной соли оказывается проводникомъ одинаковаго порядка съ бромнымъ растворомъ одного изъ самыхъ типичныхъ галоидоангидридовъ.

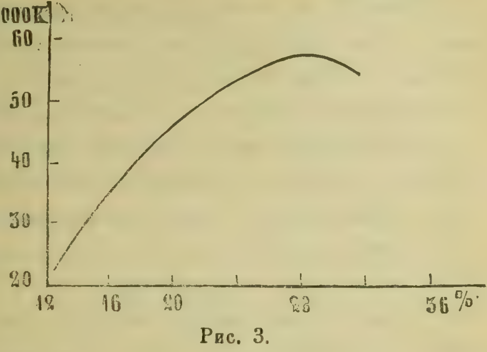


Рис. 3.

Около 32% кривая удѣльной электропроводности (рис. 3) образуетъ максимумъ; при дальнѣйшемъ возрастаніи концентраціи наблюдается постепенное уменьшеніе электропроводности.

Приведенныя выше числа показываютъ, что удѣльная электропроводность растворовъ PBr_5 значительно больше удѣльной электропроводности растворовъ $SbBr_3$; другое существенное различіе между изслѣдованными бромидами заключается въ томъ, что $SbBr_3$ вовсе не образуетъ непостоянныхъ, измѣняющихся при взбалтываніи растворовъ. Что касается измѣненія электропроводности съ концентраціей, то для $SbBr_3$ также наблюдается довольно рѣзкій переходъ отъ ничтожной электропроводности разведенныхъ къ гораздо болѣе значительной электропроводности концентрированныхъ растворовъ: удѣльная электропроводность 27% раствора $SbBr_3$ (2.10^{-5}) въ 100 разъ превышаетъ удѣльную электропроводность 13% раствора (2.10^{-7}); 5%-й растворъ обладаетъ едва замѣтной (при описанномъ методѣ измѣренія) проводимостью.

Таблица VI.

φ	4340	3370	2930	2620	2460	1030	1005
μ	38.10^{-4}	34.10^{-4}	32.10^{-4}	31.10^{-4}	29.10^{-4}	26	29
φ	933	874	680	625	491	459	23
μ	31	32	34	32	28	27	23

Какъ видно изъ приведенной здѣсь таблицы, для растворовъ $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ — нормальныхъ молекулярная электропроводность умень-

шается съ возрастаніемъ концентраціи, аналогично разведеннымъ воднымъ растворамъ.

Затѣмъ наступаетъ довольно рѣзкій переходъ: μ нормальнаго раствора почти въ 10000 разъ превышаетъ μ раствора, который содержитъ одну граммолекулу въ $2^1/_2$ литр. Далѣе, при разведеніи въ 680 куб. с., кривая молекулярной электропроводности (рис. 2,P) образуетъ максимумъ, который соотвѣтствуетъ содержанію 21,1°/₀ PBr_5; такой составъ раствора весьма близко подходитъ къ формулѣ PBr_{25} или $PBr_5 . 5Br_4$ (требуется 21,2°/₀ PBr_5).

Сравненіе съ электропроводностью водныхъ растворовъ показываетъ, что и молекулярная электропроводность крѣпкихъ бромныхъ растворовъ PBr_5 представляетъ величину одного порядка съ электропроводностью крѣпкихъ соляныхъ водныхъ растворовъ.

По изслѣдованіямъ Вальдена, растворы PBr_5 въ жидкомъ сѣрнистомъ ангидридѣ также оказываются хорошими проводниками тока; эквивалентная электропроводность при $V = 1715$ (V означаетъ разведеніе въ литрахъ; $V = 1000\ \varphi$) равняется 11,36 ($t = 0°$); хуже проводятъ токъ растворы того же бромида въ $AsCl_3$: при $t = 25°$ и $V = 113$ эквивал. электр. равняется 0,396; при $V = 385$ эквивал. электр. равна 0,728 [1]). На основаніи этихъ опытовъ, Вальденъ приходитъ къ заключенію, что PBr_5 несомнѣнный электролитъ; изслѣдованіе бромныхъ растворовъ вполнѣ подтверждаетъ этотъ выводъ.

Опыты съ бромными растворами другихъ бромидовъ пока привели къ отрицательнымъ результатамъ: растворы S_2Br_2, $SnBr_4$ и $AsBr_3$ тока не проводятъ; отношеніе $AsBr_3$ нѣсколько странно въ виду его положенія въ періодической системѣ между P и Sb. Послѣ прибавленія іода къ бромному раствору $AsBr_3$ или S_2Br_2 обнаруживается слабая проводимость. Отъ прибавленія $AlBr_3$ къ бромному раствору S_2Br_2 получается проводящій токъ растворъ; при этомъ выдѣляется кристаллическій осадокъ.

6. Заключеніе. Измѣреніе электропроводности бромныхъ растворовъ находится въ тѣсной связи съ вопросомъ о «диссоціирующей способности растворителя». Пока теорія электролитической диссоціаціи прилагалась почти исключительно къ разведеннымъ воднымъ растворамъ, растворитель разсматривался, какъ безразличная среда, вслѣдствіе чего явилась возможность говорить о «диссоціирующей способности» отдѣльнаго растворителя независимо отъ растворен-

---

[1]) Ueber abnorme Elektrolyte, Zeit. phys. Ch. 43, 435—436.

наго тѣла. Нернстъ и Томсонъ указали на соотвѣтствіе между диссоціирующей способностью и діэлектрической постоянной растворителя; Кромптонъ, Дютуа, Астонъ и Фридрихъ—на пропорціональность между диссоціирующей способностью и степенью ассоціаціи растворителя; Брюль—на зависимость диссоціирующей способности отъ присутствія ненасыщенныхъ единицъ сродства. Но позднѣйшія изслѣдованія, [1]) среди которыхъ главное мѣсто занимаютъ работы Вальдена и Каленберга, показали, что ни одно изъ перечисленныхъ свойствъ растворителя не представляетъ необходимаго условія для образованія проводящихъ токъ растворовъ и что электролитическая проводимость зависитъ настолько же отъ растворителя, насколько отъ раствореннаго вещества [2]). Изслѣдованія бромныхъ растворовъ подтверждаютъ этотъ выводъ. По величинѣ діэлектрической постоянной (3,18) [3]) бромъ близко подходитъ къ сѣрнистому углероду и углеводородамъ,—веществамъ, которыя, насколько извѣстно, не образуютъ замѣтно проводящихъ токъ растворовъ. По изслѣдованіямъ Вальдена, такіе типичные электролиты, какъ KBr и $(CH_3)_4NJ$ и довольно сильная трибромуксусная кислота, дѣйствительно, въ бромныхъ растворахъ не распадаются на іоны; описанные выше опыты показываютъ, что также относятся къ току бромные растворы $AlBr_3$, $AsBr_3$, $SnBr_4$, S_2Br_2; но $SbBr_3$ проводитъ токъ; растворы комплексныхъ соединеній $AlBr_7CS_2$ и $AlBr_5C_2H_5BrCS_2$ обладаютъ довольно значительной электропроводностью, а PBr_5 по величинѣ электропроводности лишь немногимъ уступаетъ воднымъ растворамъ типичныхъ солей. Такимъ образомъ, и для брома оказалось возможнымъ подобрать соединенія, образующія съ нимъ хорошо проводящіе токъ растворы. Весьма вѣроятно, что и для многихъ другихъ «неіонизирующихъ» растворителей можно будетъ найти соотвѣтствующія соединенія.

Въ чемъ же заключается то «соотвѣтствіе» между двумя тѣлами, которое составляетъ условіе электролитической проводимости? По мнѣнію Д. П. Коновалова, такимъ условіемъ является химическое взаимодѣйствіе между растворителемъ и раствореннымъ

---

[1]) Walden, Zeitschr. für anorg. Ch., 29, 371; Извѣстія Имп. Ак. Наукъ 1901; Konowalow. Wied. Ann. 49, 733, Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. 3, 4, Patten, тамъ же, 6, 554; Kahlenberg and Auhoff, тамъ же, 7, 254.

[2]) Walden, Zeitschr. f. anorg. Chemie 25, 223 (*1900*); Zeitschr. für phys. Chemie 43, 398 (*1893*). Kahlenberg and Schlundt, Journ. phys. Chem. 6, 461.

[3]) По опредѣленію Шлундта (Walden, Zeitschr. für an. Ch. 29, 393).

тѣломъ [1]); по мнѣнію Армстронга [2]), Каленберга [3]), Брюля [4]), Фитцпатрика [5]), Траубе и др.—образованіе сложныхъ соединеній; по мнѣнію Вернера [6]), Каблукова [7]), Гантцша [8]), Ціамиціана—образованіе комплексныхъ іоновъ. Уклоненіе нѣкоторыхъ водныхъ растворовъ отъ законовъ электролитической диссоціаціи и замѣчательныя особенности неводныхъ растворовъ многіе авторы [9]) также объясняютъ образованіемъ комплексныхъ іоновъ. Изслѣдованія электропроводности сложныхъ соединеній бромистаго алюминія указываютъ на несомнѣнную связь между электропроводностью и образованіемъ сложныхъ соединеній. Быть можетъ, и крѣпкіе бромные растворы пятибромистаго фосфора обязаны своей значительной электропроводностью существованію непрочнаго сложнаго соединенія PBr_{25}, которому соотвѣтствуетъ максимумъ молекулярной электропроводности.

Электропроводность растворовъ PBr_5 Вальденъ объясняетъ распаденіемъ на іоны по такой схемѣ:

$$PBr_5 \longrightarrow [PBr_4]^{\cdot} + Br' \longrightarrow [PBr_3]^{\cdot\cdot} + 2Br' \ldots\ldots\ldots \longrightarrow P^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 5Br'.$$

Съ точки зрѣнія гипотезы о комплексныхъ іонахъ можно допустить въ бромныхъ растворахъ существованіе и болѣе «обромленныхъ» іоновъ фосфора, подобно тому какъ для водныхъ растворовъ предполагается существованія іоновъ гидратированныхъ; тогда электролитическая диссоціація выразится слѣдующими уравненіями:

$$PBr_5.nBr = [P.nBr]^{+++++} + 5[\overline{Br}] \ldots\ldots$$

или, допуская образованіе комплекса PBr_{25}:

$$[PBr_{20}]Br_5 = [PBr_{20}]^{+++++} + 5\overline{Br}$$

---

[1]) Ann. Wied. 49, (*1893*), 733.

[2]) Ж. Р. Х. О. 29, [2], 25; Chem. News 85, 241.

[3]) The Journal of Physical Chemistry, 3, 34.

[4]) Zeitschr. für physik. Ch., 27, 321.

[5]) Philos. Mag. [5], 24, (*1887*).

[6]) Z. für anorg. Ch. 3, 325.

[7]) Электрохимія 85—86.

[8]) Zeit. phys. Ch., 38, 709.

[9]) Литературн. справки въ статьѣ: В. А. Плотниковъ, «О сложныхъ соединеніяхъ хлористаго и бромистаго алюминія», 9—14, 33—34.

Изъ фармацевтической лабораторіи Военно-Медицинской Академіи проф. С. А. Пржибытека.

Къ вопросу о кислотѣ клюквы.

Ст. И. Апарина.

Относительно кислоты, содержащейся въ ягодахъ клюквы, vaccinium oxycoccus L., до настоящаго времени имѣются три работы. Первая принадлежитъ К. Шееле [1]) и относится къ 1785 году; въ ней среди списка растеній, плоды которыхъ содержатъ лимонную кислоту и весьма мало или вовсе не содержатъ яблочной, помѣщена и vaccinium oxycoccus. Выводъ свой Шееле дѣлаетъ на основаніи того, что сокъ клюквы относится къ мѣлу точно такъ же, какъ и сокъ лимона. Во второй работѣ, принадлежащей П. Коссовичу [2]), кислота клюквы уже ранѣе предполагается за лимонную и дается методъ наиболѣе лучшаго ея выдѣленія въ видѣ средней известковой соли посредствомъ $CaCl_2$, и, на основаніи качественныхъ реакцій, доказывается отсутствіе въ клюквѣ кислотъ винной, щавелевой и яблочной. Не предполагая существованія еще другихъ кислотъ, онъ опредѣлилъ процентное содержаніе лимонной кислоты въ ягодѣ титрованіемъ K_2CO_3 и нашелъ его равнымъ отъ 2,0% до 2,8%. Наконецъ, въ третьей [3]) работѣ Ф. Штолле [4]) 1900 года, кислота клюквы признается за гліоксилевую. [Цѣль этой работы изслѣдованіе глюкозы, заключающейся въ сокѣ ягодъ, а кислота является побочнымъ продуктомъ]. Штолле получалъ ее непосредственно изъ сока осажденіемъ уксусносвинцовой солью; разлагая полученный осадокъ H_2S и выпаривая предварительно обезцвѣченный животнымъ углемъ фильтратъ отъ PbS въ пустотѣ, онъ получилъ кислоту въ видѣ сиропа, который не закристаллизовывался даже послѣ долгаго стоянія въ эксикаторѣ. Растворъ ея возстановлялъ амміачное серебро и съ фенилгидразиномъ давалъ осадокъ

---

[1]) C. W. Scheele. Ueber die Frucht- und Beeren Säure. Chem. Ann. v. Crell *1785*, 10, стр. 291.

[2]) П. Коссовичъ, Ж. Р. Х. О. *1887*, 19, 272.

[3]) Работы Фердинанда 1880 г. (Jahresbericht über die Fortschr. d. Agrikulturch. *1880*) я исключаю, такъ какъ онъ анализировалъ другую разновидность, а именно vaccinium macrocarpon: онъ нашелъ лимонную кислоту.

[4]) F. Stolle. Zeitschr. Ver. Rübenzuck.-Ind. *1900*, 609.

желтыхъ тонкихъ иглъ, который разлагался при 137°, т. е. соотвѣтствовалъ фенилгидразингліоксилевой кислотѣ ($C_6H_5.N_2H.CH.COOH$), описанной Е. Фишеромъ. Анализъ кальціевой соли далъ содержаніе Ca равнымъ 14,77%, что также отвѣчаетъ $(C_2H_3O_4)_2Ca + 2H_2O$, требующей 15,0%.

Принимая во вниманіе это разногласіе и тотъ теоретическій интересъ, который представляетъ нахожденіе въ зрѣлыхъ ягодахъ гліоксилевой кислоты, до сихъ поръ найденной только въ незрѣлыхъ плодахъ [1]), я, по предложенію профессора С. А. Пржибытека, занялся изслѣдованіемъ этого вопроса.

Для работы я пользовался продажной клюквой, купленной въ С.-Петербургѣ. Тщательно отобранныя, зрѣлыя ягоды раздавливались въ ступкѣ, смѣшивались съ хорошо промытымъ пескомъ въ отношеніи 3 : 2 и высушивались въ чашкѣ на водяной банѣ. Сухая масса измельчалась въ порошокъ и извлекались эфиромъ въ аппаратѣ Сокслета. Для полнаго извлеченія кислоты требовалось отъ 10 до 12 часовъ. Эфиръ отгонялся и содержимое колбы обработывалось горячей водой, а затѣмъ по охлажденіи жиръ и воскъ отфильтровывались. Въ такихъ условіяхъ фильтратъ получался слабо окрашеннымъ въ желтоватый цвѣтъ. Кислота осаждалась растворомъ уксусносвинцовой соли; полученный осадокъ промывался сначала декантаціей, а затѣмъ на фильтрѣ разбалтывался съ водой и разлагался H_2S. По отфильтрованіи PbS, фильтратъ выпаривался на водяной банѣ до исчезновенія запаха сѣроводорода, отфильтровывался отъ сѣры, выпаривался до густоты сиропа и помѣщался въ эксикаторъ. Послѣ долгаго стоянія надъ сѣрной кислотой онъ затвердѣвалъ въ неяснокристаллическую массу. Растворъ этой кислоты амміачнаго раствора $AgNO_3$ не возстановлялъ и съ фенилгидразиномъ осадка не давалъ; будучи нейтрализованъ NaOH, съ растворомъ $FeCl_3$ не давалъ ни осадка, ни окрашиванія. Но такъ какъ полученная такимъ способомъ кислота оставляла при сожженіи золу и весьма трудно кристаллизовалась, то для полученія ея въ чистомъ видѣ пришлось пользоваться методомъ разложенія кальціевой ея соли. Для этого полученный послѣ извлеченія въ аппаратѣ Сокслета остатокъ обработывался водой, фильтровался для удаленія жира и воска, нейтрализовался мѣломъ и кипятился съ

---

[1]) Brunner und Chuard, Berl. Ber. 19, 595, 616.
[2]) Lipmann, Berl. Ber. 24, 3305.
[3]) Koenigs, Berl. Ber. 25, 800.

небольшимъ его избыткомъ около двухъ минутъ, послѣ чего мѣлъ отфильтровывался.

Черезъ нѣкоторое время (гораздо быстрѣе при нагрѣваніи) выпадалъ бѣлый осадокъ, который подъ микроскопомъ ничего характернаго не представлялъ, въ аммiакѣ растворялся и снова изъ раствора выпадалъ при продолжительномъ нагрѣваніи. Въ полученной соли опредѣлялось содержаніе кальція и по разсчету прибавлялось щавелей или сѣрной кислоты, но менѣе, чѣмъ слѣдовало бы для полнаго осажденія, а затѣмъ Ca изъ раствора осаждался спиртомъ. Послѣ фильтрованія, растворъ кислоты выпаривался на водяной банѣ до густоты сиропа и помѣщался для кристаллизаціи въ разрѣженномъ пространствѣ надъ сѣрной кислотой. Но и здѣсь кристаллизація шла крайне трудно. Высушенная при обыкновенной температурѣ она плавилась при 99°, т. е. близко подходила къ кислотѣ лимонной, которая плавится при 100°.

Для характеристики данной кислоты были получены свинцовая, кальціевая и баріевая соли и произведены ихъ анализы, которые указали на тождество ея съ кислотою лимонной.

Результаты этихъ анализовъ слѣдующіе:

Свинцовая соль, аморфный бѣлый порошокъ, нерастворимый въ аммiакѣ.

a) высушенная на воздухѣ:

0,5396 гр. вещества дали PbO 0,3779, откуда Pb 65,08%

b) таже соль, высушенная при 100°:

0,2795 » » » PbO 0,2014, » Pb 66,86%

Свинцовая соль лимонной кислоты $Pb_2C_6H_4O_7 + 2H_2O$ содержитъ Pb 64,92%; при 100° она теряетъ одну частицу воды и тогда содержитъ Pb 66,77% [1].

Кальціевая соль, бѣлый порошокъ, не характерный подъ микроскопомъ.

Опредѣленія изъ разныхъ порцій.

a) высушенная на воздухѣ:

1. 0,2367 гр. вещества дали	$CaSO_4$	0,1673,	откуда	Ca 20,79%
2. 0,1608 » » »	$CaSO_4$	0,1009	»	Ca 20,68%
3. 0,1455 » » »	$CaSO_4$	0,0427	»	Ca 20,96%
Теорія для $Ca_3(C_6H_5O_7)_2$.	$4H_2O$		»	Ca 21,05%

b) высушенная при 210°:

0,2289 гр. » »	CaO	0,0798	»	Ca 24,90%
Теорія для $Ca_3(C_6H_5O_7)_2$		—	»	Ca 24,10%

---

[1]) Otto, Lieb. Ann. 172, 179.

Кальціевая соль, полученная осажденіемъ нейтрализованнаго NaOH раствора кислоты избыткомъ уксуснокальціевой соли, дала слѣдующія цифры:

a) высушенная на воздухѣ:

0,2220 гр. вещества дали CaO 0,0614, откуда Ca 19,76%
Теорія для $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 . 7H_2O$ » Ca 19,35%

b) высушенная при 210°:

0,2387 гр. дали CaO 0,0772, откуда Ca 23,08%
0,3154 » потеряли при 210° H_2O 0,0536 » H_2O 16,99%
$Ca_3(C_6H_5O_7)_2 . H_2O$ содержитъ Ca 19,35%;
высушенная при 210° теряетъ $6H_2O$ [1]), т. е. 16,44%
$Ca_3(C_6H_5O_7)_2 . H_2O$ содержитъ Ca 23,27%

Баріевая соль. Получена осажденіемъ раствора кислоты растворомъ уксуснобаріевой соли; бѣлый аморфный порошокъ.

a) высушенная на воздухѣ:

0,2683 гр. дали $BaSO_4$ 0,2314, откуда Ba 49,63%

b) высушенная при 210°:

0,2406 гр. » $BaSO_4$ 0,2066, откуда Ba 50,55%
Теорія для $Ba_6(C_6H_5O_7)_4 . 7H_2O$ Ba 48,23%
» » $Ba_6(C_6H_5O_7)_4$ Ba 52,55%

Кромѣ того, мною произведены были органическіе анализы полученной въ возможно чистомъ видѣ кислоты, какъ водной, такъ и безводной.

Анализъ водной кислоты:			Получено:	Теорія:
0,2734 вещества дали	CO_2 0,3446,	H_2O 0,0908	C 34,38%	C 34,28%
			H 3,69%	H 3,80%

Анализы безводной кислоты съ темп. плавленія 151,8°			Получено:	Теорія:
1) 0,2331 вещества дали	CO_2 0,3224,	H_2O 0,0963	C 37,72%	C 37,55%
			H 4,59%	H 4,16%
2) 0,2435 » »	CO_2 0,3364,	H_2O 0,0953	C 37,68%	
			H 4,35%	
3) 0,2035 » »	CO_2 0,2820,	H_2O 0,0897	C 37,78%	
			H 4,81%	

Безводная лимонная плавится при 153°.

Анализы 1 и 2 произведены съ кислотой, высушенной при 210° по Г. Виттеру [2]), а анализъ 3 съ кислотой, стоявшей долгое время надъ сѣрной кислотой въ разрѣженномъ пространствѣ.

Общая кислотность тѣхъ сортовъ клюквы, которыми я пользовался.

---

[1]) Kämmerer, Lieb. Ann. 170, 189.

[2]) H. Witter. Berl. Ber., 25, 1159. *1892* года.

колебалась отъ 1,9 до 2,2% по лимонной кислотѣ, что близко подходитъ къ опредѣленію П. Коссовича.

Такимъ образомъ, сравнивая полученныя цифры съ цифрами, соотвѣтствующими для лимонной кислоты, видно, что въ сокѣ клюквы содержится лимонная кислота. Алдегидныя свойства кислоты клюквы, приписываемыя ей Ф. Штолле, по всей вѣроятности происходили отъ глюкозы, заключавшейся въ ней, какъ примѣсь.

Опредѣленія теплотъ горѣнія нѣкоторыхъ спиртовъ жирнаго ряда и одного оксима.

П. Зубова.

Всѣ изслѣдованные мною спирты, являющіеся предметомъ настоящей статьи, за исключеніемъ пинаколиноваго, полученнаго мною отъ проф. Н. Д. Зелинскаго, любезно предоставлены мнѣ проф. А. М. Зайцевымъ, за что пользуюсь случаемъ выразить имъ мою искреннюю признательность.

Опредѣленія теплотъ горѣнія присланныхъ мнѣ А. М. Зайцевымъ жирныхъ спиртовъ представляли для меня большой интересъ во-первыхъ въ виду того, что нѣкоторые изъ этихъ алкоголей служатъ непосредственнымъ продолженіемъ гомологическаго ряда спиртовъ, уже ранѣе мною изслѣдованныхъ [1]), и во-вторыхъ, вслѣдствіе того, что многіе изъ нихъ являются изомерами циклическихъ соединеній, изученныхъ мною въ моей предыдущей статьѣ [2]).

Методъ и пріемы, употребленные мною при изслѣдованіи жирныхъ алкоголей, тѣ же, какіе я примѣнялъ для соединеній циклическаго строенія.

I. $C_6H_{14}O$. Метилдиэтилкарбинолъ. Т. к. 119°—121°.

Теплоты горѣнія для 1 гр. спирта получены слѣдующія:

9156,5 кал. (100,00)
9168,2 » (100,13)

Среднее: 9162,4 кал.

---

[1]) Ж. Р. Х. О., 30 (*1898*), 926.
[2]) Ж. Р. Х. О., 33 (*1901*), 708.

Теплота горѣнія граммолекулы: при постоянномъ объемѣ 934,6 Кал., при постоянномъ давленіи 936,3 Кал.

II. $C_6H_{14}O$. Пинаколиновый алкоголь. Т. к. 120°—121°.

Теплоты горѣнія для 1 гр. спирта получены слѣдующія:

9277,4 кал. (100,00)
9277,7 » (100,00)

Среднее: 9277,6 кал.

Теплота горѣнія граммолекулы: при постоянномъ объемѣ 946,3 Кал., при постоянномъ давленіи 948,0 Кал.

III. $C_7H_{16}O$. Триэтилкарбинолъ. Т. к. 141°—142°.

Теплоты горѣнія для 1 гр. спирта получены слѣдующія:

9382,9 кал. (100,00)
9387,8 » (100,05)

Среднее: 9385,4 кал.

Теплота горѣнія граммолекулы: при постоянномъ объемѣ 1088,7 Кал., при постоянномъ давленіи 1090,7 Кал.

IV. $C_8H_{18}O$. Метилдипропилкарбинолъ. Т. к. 160°—162°.

Теплоты горѣнія для 1 грамма получены слѣдующія:

9559,1 кал. (100,00)
9560,0 » (100,01)

Среднее: 9559,6 кал.

Теплота горѣнія граммолекулы: при постоянномъ объемѣ 1242,7 Кал., при постоянномъ давленіи 1245,1 Кал.

V. $C_9H_{20}O$. Этилдипропилкарбинолъ. Т. к. 178°—179°.

Теплоты горѣнія для 1 гр. получены слѣдующія:

9700,6 кал. (100,00)
9709,9 » (100,10)

Среднее: 9705,3 кал.

Теплота горѣнія граммолекулы: при постоянномъ объемѣ 1397,6 Кал., при постоянномъ давленіи 1400,2 Кал.

VI. $C_6H_{12}O$. Аллилдиметилкарбинолъ. Т. к. 118°—120°.

Теплоты горѣнія для 1 гр. спирта получены слѣдующія:

8936,9 кал. (100,00)
8944,0 » (100,08)

Среднее: 8940,5 кал.

Теплота горѣнія граммолекулы: при постоянномъ объемѣ 894,1 Кал., при постоянномъ давленіи 895,5 Кал.

В. Ѳ. Лугининъ, опредѣлявшій ранѣе теплоту горѣнія этого спирта методомъ сожженія въ струѣ кислорода при атмосферномъ давленіи, нашелъ ее равною 914,0 Кал. Это число отличается отъ полученнаго мною на 2,07%.

VII. $C_7H_{14}O$. Аллилметилэтилкарбинолъ. Т. к. 138°—140°.

Теплоты горѣнія для 1 гр. получены слѣдующія:

9279,4 кал. (100,00)
9292,5 » (100,14)
9296,3 » (100,18)

Среднее: 9289,4 кал.

Теплота горѣнія граммолекулы: при постоянномъ объемѣ 1059,0 Кал., при постоянномъ давленіи 1060,7 Кал.

VIII. $C_8H_{16}O$. Аллилметилпропилкарбинолъ. Т. к. 156°—157°.

Теплоты горѣнія для 1 гр. получены слѣдующія:

9463,7 кал. (100,00)
9471,1 » (100,08)
9471,7 » (100,08)

Среднее: 9468,8 кал.

Теплота горѣнія граммолекулы: при постоянномъ объемѣ 1212,0 Кал., при постоянномъ давленіи 1214,0 Кал.

IX. $C_8H_{16}O$. Аллилдиэтилкарбинолъ. Т. к. 157°—158°.

Теплоты горѣнія для 1 гр. получены слѣдующія:

9507,7 кал. (100,00)
9511,2 » (100,04)

Среднее: 9509,5 кал.

Теплота горѣнія граммолекулы: при постоянномъ объемѣ 1217,2 Кал., при постоянномъ давленіи 1219,3 Кал.

X. $C_9H_{18}O$. Аллилметилнормальнобутилкарбинолъ. Т. к. 180°—181°.

*

Теплоты горѣнія для 1 гр. получены слѣдующія:

9690,7 кал. (100,00)
9694,0 » (100,03)

Среднее: 9692,4 кал.

Теплоты горѣнія граммолекулы: при постоянномъ объемѣ 1376,3 Кал., при постоянномъ давленіи 1378,7 Кал.

XI. $C_9H_{18}O$. Аллилметилтретичнобутилкарбинолъ. Т. к. 169,5°—170°.

Теплоты горѣнія для 1 гр. получены слѣдующія:

9677,4 кал. (100,00)
9680,8 » (100,04)

Среднее: 9679,1 кал.

Теплота горѣнія граммолекулы: при постоянномъ объемѣ 1374,4 Кал., при постоянномъ давленіи 1376,8 Кал.

XII. $C_{10}H_{20}O$. Аллилдипропилкарбинолъ. Т. к. 192°—193°.

Теплоты горѣнія получены слѣдующія:

9802,3 кал. (100,00)
9819,9 » (100,18)

Среднее: 9811,1 кал.

Теплоты горѣнія граммолекулы: при постоянномъ объемѣ 1530,5 Кал., при постоянномъ давленіи 1533,2 Кал.

В. Ѳ. Лугининъ, сжигавшій этотъ спиртъ въ струѣ кислорода при атмосферномъ давленіи, нашелъ теплоту горѣнія для него равною 1549,9 Кал. Это число отличается отъ полученнаго мною на 1,09%.

XIII. $C_{11}H_{22}O$. Аллилметилгексилкарбинолъ. Т. к. 215°—217°.

Теплоты горѣнія для 1 гр. получены слѣдующія:

9877,4 кал. (100,00)
9891,1 » (100,14)

Среднее: 9884,3 кал.

Теплота горѣнія граммолекулы: при постоянномъ объемѣ 1680,3 Кал., при постоянномъ давленіи 1683,2 Кал.

XIV. $C_7H_{12}O$. Диаллилкарбинолъ. Т. к. 149°—150°.

Теплоты горѣнія для 1 гр. получены слѣдующія:

9257,7 кал. (100,00)
9265,0 » (100,08)

Среднее: 9261,4 кал.

Теплота горѣнія граммолекулы: при постоянномъ объемѣ 1037,3 Кал., при постоянномъ давленіи 1038,7 Кал.

XV. $C_8H_{14}O$. Диаллилметилкарбинолъ. Т. к. 157,5°—158,5°.

Теплоты горѣнія для 1 гр. получены слѣдующія:

	9447,3	кал.	(100,00)
	9451,7	»	(100,05)
	9458,0	»	(100,11)
Среднее:	9452,3	кал.	

Теплота горѣнія граммолекулы: при постоянномъ объемѣ 1191,0 Кал., при постоянномъ давленіи 1192,7 Кал.

Опыты В. Ѳ. Лугинина, сжигавшаго этотъ спиртъ въ струѣ кислорода при атмосферномъ давленіи, дали 1201,4 Кал. Это число отличается отъ полученнаго мною на 0,73%.

XVI. $C_{10}H_{18}O$. Диаллилпропилкарбинолъ. Т. к. 193°—195°.

Теплоты горѣнія для 1 гр. получены слѣдующія:

	9635,3	кал.	(100,00)
	9646,0	»	(100,11)
Среднее:	9640,7	кал.	

Теплота горѣнія граммолекулы: при постоянномъ объемѣ 1484,7 Кал., при постоянномъ давленіи 1487,0 Кал.

Для наглядности привожу въ видѣ таблицы всѣ полученныя мною теплоты горѣнія (слѣд. стр.).

Всѣ величины относятся къ граммолекулѣ вещества и выражены въ большихъ калоріяхъ.

Въ первыхъ двухъ столбцахъ таблицы приведены числа для теплотъ горѣнія, полученныя при введеніи въ вычисленія результатовъ опытовъ величины для теплоемкости воды при 20°, найденной Реньо; два же остальные столбца содержатъ теплоты горѣнія, вычисленныя при помощи данныхъ для теплоемкости воды Бартоли и Страччіати и Людина (средн. ариѳм. значеніе). Эти послѣднія величины теплотъ горѣнія получались мною изъ величинъ, вычисленныхъ при помощи данныхъ Реньо, помноженіемъ ихъ на 0,99805, число, представляющее отношеніе средней ариѳметической изъ величинъ для теплоемкости воды при 20°, полученныхъ Бартоли и Страччіати и Людиномъ, къ теплоемкости воды при 20° по Реньо.

	Теплоемкость воды по Реньо.		Теплоемкость воды по Бартоли, Страчіати и Людину.	
	При постоянномъ объемѣ.	При постоянномъ давленіи.	При постоянномъ объемѣ.	При постоянномъ давленіи.
$C_6H_{14}O$. Пинаколиновый алкоголь	946,3	948,0	944,5	946,2
Метилдиэтилкарбинолъ. . .	934,6	936,3	932,8	934,5
$C_7H_{16}O$. Триэтилкарбинолъ .	1088,7	1090,7	1086,6	1088,6
$C_8H_{18}O$. Метилдипропилкарбинолъ.	1242,7	1245,1	1240,3	1242,7
$C_9H_{20}O$. Этилдипропилкарбинолъ	1397,6	1400,2	1394,9	1397,5
$C_6H_{12}O$. Аллилдиметилкарбинолъ	894,1	895,5	892,4	893,8
$C_7H_{14}O$. Аллилметилэтилкарбинолъ	1059,0	1060,7	1056,9	1058,6
$C_8H_{16}O$. Аллилметилпропилкарбинолъ	1212,0	1214,0	1209,6	1211,6
Аллилдиэтилкарбинолъ. . .	1217,2	1219,3	1214,8	1216,9
$C_9H_{18}O$. Аллилметилнормальнобутилкарбинолъ . . .	1376,3	1378,7	1373,6	1376,0
Аллилметилтретичнобутилкарбинолъ	1374,4	1376,8	1371,7	1374,1
$C_{10}H_{20}O$. Аллилдипропилкарбинолъ	1530,5	1533,2	1527,5	1530,2
$C_{11}H_{22}O$. Аллилметилгексилкарбинолъ	1680,3	1683,2	1677,0	1679,9
$C_7H_{12}O$. Диаллилкарбинолъ .	1037,3	1038,7	1035,3	1036,7
$C_8H_{14}O$. Диаллилметилкарбинолъ	1191,0	1192,7	1188,7	1190,4
$C_{10}H_{18}O$. Диаллилпропилкарбинолъ	1484,7	1487,0	1481,8	1484,1

Полученныя мною данныя даютъ возможность сравнить между собою теплоты горѣнія тѣлъ жирнаго ряда и соединеній циклическихъ, заключающихъ въ своемъ составѣ различные циклы, но не имѣющихъ двойныхъ связей, какъ это имѣетъ мѣсто, по наиболѣе распространенному мнѣнію, у производныхъ бензола.

Сопоставляя найденныя мною величины для теплотъ горѣнія соединеній жирнаго ряда съ величинами для теплотъ горѣнія соединеній циклическихъ, имѣющихъ одинаковый съ первыми молекулярный вѣсъ, мы можемъ придти къ тому заключенію, что теплоты горѣнія тѣлъ жирнаго ряда, хотя и мало отличаются отъ теплотъ горѣнія соотвѣтствующихъ имъ соединеній циклическихъ, тѣмъ не менѣе, повидимому, представляютъ величины нѣсколько бо́льшія, чѣмъ послѣднія. Отсюда мы заключаемъ, что соединенія съ разомкнутой цѣпью обладаютъ нѣсколько большимъ запасомъ энергіи, чѣмъ соотвѣтствующія имъ тѣла, имѣющія замкнутую группировку атомовъ. Не вдаваясь въ разборъ причинъ, обусловливающихъ это различіе: зависитъ ли оно отъ способа группировки атомовъ, или же отъ присутствія двойной связи между углеродами въ соединеніяхъ жирнаго ряда, и констатировавъ только фактъ такого различія, я приведу для наглядности таблицу, въ которой сопоставлю соотвѣтствующія другъ другу величины для теплотъ горѣнія. Всѣ данныя этой таблицы получены мной.

C_6H_{12} Гексиленъ 962,3 Кал.	Метилциклопентанъ 947,4 Кал. Циклогексанъ 945,7 Кал.
$C_6H_{12}O$. Аллилдиметилкарбинолъ 895,5 Кал.	β-Метилциклопентанолъ 896,6 Кал. Циклогексанолъ 898,8 Кал.
$C_7H_{14}O$. Аллилметилэтилкарбинолъ 1060,7 Кал.	1,3-диметилциклопентанолъ (2) 1040,9 Кал. 1,3-диметилциклопентанолъ (3) * 1044,4 Кал. β-метилциклогексанолъ 1048,9 Кал. Циклогептанолъ 1060,7 Кал.

* Звѣздочкой отмѣчены соединенія, теплоты горѣнія которыхъ мною еще не опубликованы.

$C_8H_{16}O$.	Аллилметилпропилкарбинолъ 1214,0 Кал.	1,3-деметилциклогексанолъ (2) 1208,0 Кал.
	Аллилдиэтилкарбинолъ 1219,3 Кал.	1,3-диметилциклогексанолъ (3) * 1204,5 Кал.
		1,3-деметилциклогексанолъ (5) 1195,1 Кал.
		Метилциклогептанолъ * 1201,4 Кал.
$C_9H_{18}O$.	Аллилметилнормальнобутилкарбинолъ 1378,7 Кал.	$C_{VII}H_{XIII}-CHOH-CH_3$ 1355,7 Кал.
	Аллилметилтретичнобутилкарбинолъ 1376,8 Кал.	

Изъ этой таблицы видно, что только аллилдиметилкарбинолъ не удовлетворяетъ правильности, о которой идетъ рѣчь: теплота горѣнія этого спирта должна бы быть нѣсколько больше, чѣмъ получена мной. Однако, если мы примемъ для теплоты горѣнія аллилдиметилкарбинола величину (914,0 Кал.), найденную В. Ѳ. Лугининымъ (методомъ сожженія тѣла въ струѣ кислорода при атмосферномъ давленіи), то тогда и этотъ спиртъ не представитъ исключенія изъ высказанной правильности.

Нарушающими указанную закономѣрность являются величины для теплотъ горѣнія пропилена и триметилена, полученныя Бертело и Матиньономъ (Matignon): пропиленъ имѣетъ теплоту горѣнія нѣсколько меньшую (499,3 кал.), чѣмъ триметиленъ (507,0 кал.). Бертело, занимавшійся вопросомъ о взаимномъ отношеніи теплотъ горѣнія тѣлъ бензольнаго и жирнаго рядовъ, пришелъ къ заключенію, что теплоты горѣнія соединеній, имѣющихъ замкнутую группировку, меньше теплотъ горѣнія соотвѣтствующихъ имъ по составу тѣлъ жирнаго ряда. Свое заключеніе Бертело вывелъ изъ изслѣдованій, главнымъ образомъ, бензола и дипропаргила, которые, замѣчу кстати, въ наше разсмотрѣніе не входятъ, такъ какъ строеніе бензола въ настоящее время еще нельзя считать твердо установленнымъ, и по мнѣнію большинства химиковъ онъ содержитъ три двойныхъ связи; дипропаргилъ же заключаетъ двѣ тройныхъ. Обобщая свое заключеніе, выведенное на основаніи изслѣдованій производныхъ бензольнаго ряда, на всѣ циклическія соединенія, Бертело приходитъ къ тому заключенію, что «un carbure cyclique possède une capacité de saturation moindre que ses isomères, phénomène qui équivaut à la formation d'une combinaison, c'est-à-dire à une perte d'énergie. Pour rompre l'anneau, il faut restituer cette énergie: par conséquent, le carbure cyclique doit posséder une chaleur de combustion moindre

que son isomère, c'est-à-dire une chaleur de formation plus considérable».

Не подчиняющіяся этому правилу данныя для теплотъ горѣнія пропилена и триметилена, а также слишкомъ большая величина для теплоты горѣнія теребентена сравнительно съ величинами для его изомеровъ, заставили Бертело признать въ триметиленѣ и теребентенѣ особое строеніе:

«Je crois», говоритъ Бертело, «qu'il est permis de regarder le triméthylène et le térébenthène comme répondant à des types tout nouveaux: ce sont des isomères dynamiques. Leur constitution est précisément inverse de celle des carbures cycliques, auxquels on a assimilé à tort le triméthylène».

Вдаваться въ разборъ высказаннаго Бертело предположенія я считаю преждевременнымъ за неимѣніемъ въ настоящее время достаточнаго количества фактическаго матеріала. Полагаю, что термохимическое изученіе гомологовъ триметилена можетъ рѣшить этотъ вопросъ. Если теплоты горѣнія для гомологовъ триметилена будутъ представлять величины бо́льшія сравнительно съ величинами для теплотъ горѣнія соотвѣтственныхъ гомологовъ пропилена, т. е. будетъ наблюдаться то же явленіе, что и для первыхъ членовъ разсматриваемыхъ нами гомологическихъ рядовъ (триметилена и пропилена), тогда объясненіе этому слѣдуетъ искать или по Бертело въ особомъ строеніи триметилена и его гомологовъ, или же въ термохимическихъ свойствахъ триметиленнаго кольца, не позволяющихъ переносить заключеніе, выведенное на основаніи изученія термохимическихъ свойствъ бензольнаго кольца, на триметиленное. Если же, напротивъ, теплоты горѣнія гомологовъ триметилена представятъ величины меньшія, чѣмъ теплоты горѣнія одинаковыхъ съ ними по составу соединеній жирнаго ряда, то тогда уклоненіе триметилена отъ характера данныхъ для теплотъ горѣнія его гомологовъ слѣдуетъ искать въ свойствахъ первыхъ членовъ химическихъ рядовъ уклоняться иногда отъ правильности, имѣющей мѣсто при дальнѣйшихъ гомологахъ, что замѣчается при нѣкоторыхъ термохимическихъ данныхъ.

Въ заключеніе своей статьи я приведу найденную мной величину для теплоты горѣнія метилэтилкетоксима.

Поводомъ къ сожженію мной этого кетоксима послужили опыты В. Ѳ. Лугинина надъ опредѣленіемъ теплоемкости и теплоты испаренія этого тѣла, знаніе которыхъ давало возможность получить теплоту горѣнія метилэтилкетоксима въ парообразномъ состояніи.

Употребленный мною для опытовъ препаратъ метилэтилкетоксима былъ тотъ же самый, который служилъ матеріаломъ и В. Ѳ. Лугинину для его термохимическихъ опредѣленій.

Теплоты горѣнія для 1 гр. вещества найдены слѣдующія:

	7487,2 кал.	(100,00)
	7501,3 »	(100,19)
	7504,0 »	(100,22)
Среднее:	7497,5 кал.	

Теплота горѣнія граммолекулы: при постоянномъ объемѣ 652,3 Кал., при постоянномъ давленіи 653,0 Кал.

По опредѣленіямъ В. Ѳ. Лугинина полная теплота испаренія метилэтилкетоксима, отнесенная къ 20°, равна 17,47 Кал. [1]). Принимая эту величину, получаемъ теплоту горѣнія этого кетоксима въ парообразномъ состояніи равною 670,5 Кал.

Настоящая работа, такъ же какъ и всѣ мои предыдущія, произведена въ лабораторіи В. Ѳ. Лугинина. Пользуюсь случаемъ выразить ему мою глубокую благодарность за его постоянную готовность содѣйствовать успѣху моихъ изслѣдованій.

Изъ технической лабораторіи Московскаго Университета.

О реакціи между бензоломъ и муравьинымъ алдегидомъ.

А. М. Настюкова.

Описывая реакцію бензола съ целлюлозой при дѣйствіи крѣпкой сѣрной кислоты [2]), я упомянулъ, что мною начаты также опыты, въ которыхъ я замѣнялъ целлюлозу другими углеводами и триоксиметиленомъ. Что касается триоксиметилена, то оказалось, что онъ съ удобствомъ можетъ быть замѣненъ формалиномъ, т. е. $40^0/_0$-ымъ воднымъ растворомъ муравьинаго алдегида: реакція идетъ въ томъ же направленіи, что и съ триоксиметиленомъ, но выходы главнаго продукта реакціи получаются больше. Въ настоящей статьѣ я со-

[1]) Ann. Chim Phys., [7]. Septembre *1902*, 27, 131.

[2]) Ж. Р. Х. О., *1902*, вып. 5.

общу результаты этихъ послѣднихъ опытовъ, т. е. съ муравьинымъ алдегидомъ.

Я остановился на муравьинымъ алдегидѣ, имѣя въ виду его близкое отношеніе къ углеводамъ: это какъ бы простѣйшій углеводъ; я надѣялся такимъ образомъ лучше выяснить сущность описанной мною реакціи бензола съ целлюлозой. Оказалось однако, что реакція муравьинаго алдегида съ бензоломъ существенно различается отъ реакціи бензола съ целлюлозой или другими типичными углеводами.

Я смѣшивалъ при охлажденіи 1 объемъ формалина съ 2 объемами крѣпкой сѣрной кислоты и прибавлялъ затѣмъ 2 объема бензола; при взбалтываніи начинается реакція, которая идетъ очень энергично, такъ что смѣсь необходимо охлаждать; черезъ нѣкоторое время я разбавлялъ всю массу водой, отфильтровывалъ твердый продуктъ реакціи и промывалъ его водой, амміакомъ, опять водой и наконецъ спиртомъ и эфиромъ. Выходы составляли около 50 гр. на 50 куб. см. формалина.

Вещество это—назовемъ его фенилформоль—представляетъ аморфный и неплавкій, нерастворимый во всѣхъ обычныхъ растворителяхъ свѣтложелтый порошокъ; онъ нерастворимъ также въ крѣпкой сѣрной кислотѣ, фенолѣ, нафталинѣ и т. п. Элементарный анализъ его далъ слѣдующія числа [1]):

I. Высушенъ при 105°—110°. Было взято для анализа 0,2450 гр.; получено CO_2—0,7845; H_2O—0,1495. Отсюда: C—87,32%; H—6,78%.

II. Высушенъ при 105°—110°. Было взято для анализа 0,1955; получено CO_2—0,6255; H_2O—0,1195. Отсюда: C—87,26; H—6,79.

III. Опредѣленіе сѣры по способу Эшке дало 0,70%. Было взято для анализа 1,1230 гр. вещества, высушеннаго при 105°—110°, и получено $BaSO_4$—0,0570.

Такимъ образомъ имѣемъ:

	I.	II.	Среднее.
C	87,32	87,26	87,29
H	6,78	6,79	6,78
S	0,70	—	0,70
O	5,20	5,25	5,23

Вещество это очень постоянно по отношенію къ окислителямъ и цѣлому ряду различныхъ реагентовъ; большой избытокъ хромовой кислоты въ уксуснокисломъ растворѣ при нагрѣваніи почти не дѣйствуетъ на него; также пятихлористый фосфоръ при нагрѣваніи, бромистоводородная кислота въ запаянной трубкѣ при 200° и т. д.

[1]) Азота фенилформоль не содержитъ.

Уже эти свойства показываютъ, что фенилформоль по своему химическому строенію существенно различается отъ тетрафенилцеллюлозы, которая и окисляется легко, и легко вступаетъ въ различнаго рода реакціи, и, наконецъ, растворяется въ крѣпкой сѣрной кислотѣ и въ фенолѣ (я могу теперь отмѣтить это послѣднее свойство тетрафенилцеллюлозы, надъ которой я продолжаю работать). Далѣе анализы показываютъ, что въ описываемой реакціи не могло произойти замѣщенія водородовъ фенилами, какъ въ тетрафенилцеллюлозѣ, такъ какъ въ этомъ случаѣ фенилформоль содержалъ бы болѣе кислорода. Еще яснѣе указываютъ на это результаты сухой перегонки фенилформоля, заставляющіе видѣть въ немъ какъ-бы продуктъ уплотненія муравьинаго алдегида съ дифенилметаномъ; дѣйствительно, при сухой перегонкѣ фенилформоля мы получаемъ главнымъ образомъ дифенилметанъ. Другими словами, если въ реакціи бензола съ целлюлозой происходитъ замѣщеніе фенилами водородовъ, то въ реакціи муравьинаго алдегида съ бензоломъ, при тѣхъ же условіяхъ, происходитъ въ первой стадіи реакціи замѣщеніе фенилами гидроксиловъ или кислорода.

Въ присутствіи крѣпкой сѣрной кислоты реакція не останавливается на этой стадіи и идетъ дальше, до образованія аморфнаго продукта, фенилформоля; но если разбавить крѣпкую сѣрную кислоту крѣпкой уксусной кислотой, то можно получить, какъ увидимъ, уже сразу дифенилметанъ, какъ непосредственный продуктъ реакціи бензола съ формалиномъ. По этому поводу я долженъ замѣтить, что до сихъ поръ ни непосредственное образованіе дифенилметана изъ бензола и формалина, ни аморфный продуктъ этой реакціи не были извѣстны. Можно указать только на двѣ статьи Байера, за 1872 годъ [1]) и за 1873 годъ [2]). Въ первой изъ нихъ Байеръ описываетъ конденсацію бензола и другихъ ароматическихъ углеводородовъ съ уксуснокислымъ метиленомъ при дѣйствіи смѣси крѣпкихъ сѣрной и уксусной кислотъ; но тогда какъ, напримѣръ, изъ мезитилена и уксуснокислаго метилена онъ получилъ димезитилметанъ, изъ бензола и уксуснокислаго метилена Байеръ дифенилметана не получилъ. Въ 1873 году Байеръ замѣнилъ уксуснокислый метиленъ метилалемъ и тогда уже получилъ и дифенилметанъ. Съ формалиномъ же, какъ я сказалъ, опытовъ сдѣлано не было. Что же касается аморфныхъ продуктовъ реакціи, то такія вещества, полу-

---

[1]) Baeyer. Berl. Ber. 5, 1094.

[2]) Baeyer. Ibidem, 6, 220.

ченныя изъ феноловъ, были описаны Клебергомъ [1]), изъ анилина—въ нѣкоторыхъ англійскихъ и нѣмецкихъ патентахъ; но съ бензоломъ и формалиномъ соотвѣтственныхъ опытовъ не было. Байеръ въ цитированныхъ статьяхъ, описывая опыты съ уксуснокислымъ метиленомъ и съ метилалемъ, упоминаетъ лишь, что, въ отсутствіи уксусной кислоты, съ одной сѣрной кислотой, реагирующая смѣсь легко осмоляется. Возвращаюсь опять къ моимъ опытамъ.

Сухая перегонка фенилформоля. При сухой перегонкѣ 900 гр. фенилформоля было получено 450 гр. тяжелаго масла и 350 гр. кокса; въ отдѣльной пробѣ съ небольшимъ количествомъ вещества получилось около 60% масла и 35% кокса. Маслянистый перегонъ фракціонировался и сразу уже далъ три главныхъ фракціи: до 240°, отъ 240° до 325° и выше 325°,—какъ это видно изъ слѣдующихъ чиселъ:

I	1) До 110°	41 гр	Всего 53 гр.
	2) 110°—140°	10 »	
	3) 140°—180°	1 »	
	4) 180°—240° . . .	1 »	
II.	5) 240°—265°	86 »	Всего 127 гр.
	6) 265°—285°	36 »	
	7) 285°—325°	5 »	
III.	8) выше 325°	59 »	Всего 59 гр.

Фракціи 1—4 были жидкія; фракціи 5—7 выдѣляли при охлажденіи осадки; фракція 8 вся застывала въ пріемникѣ. Такимъ образомъ изъ 450 гр. масла было получено послѣ фракціонировки 239 гр. перегона; остальное—пекъ и потери при фракціонированіи, отдѣленіи осадковъ и т. д. При дальнѣйшей фракціонировкѣ, подъ конецъ въ предѣлахъ двухъ градусовъ, было получено для I—(1, 2, 3, 4 фракціи):

1)	отъ 85°— 90°	3 гр.
2)	» 90°—100°	1,2 »
3)	» 100°—106°	2,4 »
4)	» 106°—115°	27,6 »
5)	» 115°—125°	2,7 »
6)	» 125°—130°	1,8 »
7)	» 130°—142°	7,8 »
8)	» 142°—240°	4,8 »
	Всего . . .	51,3 гр.

Фракція 1-ая представляетъ бензолъ, что доказывается температурой кипѣнія, замораживаніемъ въ снѣгу и переводомъ въ ани-

[1]) Kleeberg. Lieb. Ann., 263, 283.

линъ (окраска съ бѣлильной известью). Если присоединить сюда фракцію 2 (90°—100°), то бензола получимъ 4,2 гр. или около 1°/₀ отъ масла и около 0,5°/₀ отъ первоначально взятаго фенилформоля.

Фракція 4-ая очищается сѣрной кислотой и ѣдкимъ натромъ и тогда кипитъ при 109°—112°; эта фракція—толуолъ, что доказывается температурой кипѣнія, неспособностью замерзать въ снѣгу и переводомъ въ асс. (*оп*)-динитротолуолъ съ температурой плавленія 70°; анализъ динитротолуола см. ниже. Если присоединить сюда фракціи 3 (100°—106°) и 5 (115°—125°), то толуола будетъ 32,7 гр. или около 7°/₀—8°/₀ отъ масла и около 3,5°/₀ отъ фенилформоля.

Фракція 7-ая представляетъ, по всей вѣроятности, параксилолъ. Послѣ очищенія сѣрной кислотой и ѣдкимъ натромъ бо̀льшая часть ея переходитъ при 136°—139°; при окисленіи хромовой смѣсью даетъ кислоту, которая возгоняется, не плавясь, нерастворима въ эфирѣ, растворима въ горячей водѣ, т. е. кислоту терефталевую; при нитрованіи полученъ тринитроксилолъ (?) съ точкой плавленія 134°, но анализъ его не могъ быть сдѣланъ. Въ охладительной смѣси фракція 7-ая (параксилолъ) замерзаетъ; въ крѣпкой сѣрной кислотѣ не растворяется (отсутствуютъ ортоксилолъ и метаксилолъ). Если прибавить сюда фракцію 6 (125°—130°), то параксилола получится 9,6 гр., т. е. около 2°/₀ отъ масла и 1°/₀ отъ фенилформоля.

Анализъ асс.-динитротолуола.

Навѣска 0,2800; получено: N 39 куб. см. при 17,5° и $H = 736{,}5$ мм.; отсюда N 15,62°/₀; вычислено для динитротолуола: N 15,38°/₀.

Дальнѣйшее фракціонированіе II-ой порціи (первоначальныя 5, 6 и 7 фракціи), подъ конецъ въ предѣлахъ двухъ градусовъ, дало такіе результаты:

1) отъ 200° до 255°	. . . .	3,5 гр.
2) » 255° » 260°	. . . .	7 »
3) » 260° » 263°	. . . .	67 »
4) » 263° » 271°	. . . .	10 »
5) » 271° » 278°	. . . .	2 »
6) » 278° » 281°	. . . .	13 »
Всего	. .	102,5 гр.

Остальное—потери и фракція, кипящая выше 281°. Къ этимъ 102,5 гр. надо присоединить еще 2 гр. твердаго вещества, отдѣленнаго фильтрованіемъ, съ точкой плавленія 209°. Фракція 1-ая въ охладительной смѣси не замерзала, также фракціи 5 и 6-ая;

фракціи же 2, 3 и 4-ая въ охладительной смѣси замерзали, были такимъ образомъ отдѣлены отъ маточнаго раствора и перекристаллизованы изъ эфира; получилось около 55 гр. твердаго вещества съ точкой плавленія 27° и точкой кипѣнія 262°—263°; пахнетъ апельсинной коркой; при окисленіи хромовой кислотой въ уксуснокисломъ растворѣ даетъ вещество съ точкой плавленія 49°, температурой кипѣнія 296° (безъ поправки), соединяющееся съ фенилгидразиномъ въ кристаллическое тѣло съ точкой плавленія 137°. Все это, въ связи съ анализами, приводимыми ниже, указываетъ, что мы имѣемъ здѣсь дифенилметанъ [1]), переходящій при окисленіи въ бензофенонъ. Если принять, не считая потерь, количество дифенилметана въ 55 гр., то это составитъ около 12% отъ масла и 6% отъ фенилформоля.

Анализъ дифенилметана.

Навѣска—0,2375; CO_2—0,8095; H_2O—0.1565. Отсюда: C—92,96; H—7,32. Вычислено для дифенилметана: C—92,86; H—7,14.

Анализъ бензофенона.

Навѣска—0,2185; CO_2—0,6875; H_2O—0,1145. Отсюда: C—85,81; H—5,82. Вычислено для бензофенона: C—85,71; H—5,49.

Фракція 6-ая представляетъ парафенилтолилметанъ. При перегонкѣ надъ металлическимъ натріемъ почти вся переходитъ при 279°; въ охладительной смѣси не замерзаетъ. При окисленіи хромовой кислотой даетъ кислоту, растворимую въ эфирѣ, съ точкой плавленія 194°, т. е. кислоту парабензоилбензойную. Количество парафенилтолилметана составляетъ около 3% отъ масла и 1,5% отъ фенилформоля.

Анализъ парафенилтолилметана.

Навѣска—0,1405; CO_2—0,4760; H_2O—0,0970. Отсюда: C—92,43; H—7,67. Вычислено для фенилтолилметана: C—92,31; H—7,69.

Анализъ парабензоилбензойной кислоты.

Навѣска—0,1730; CO_2—0,4705; H_2O—0,0720. Отсюда: C—74,17; H—4,62. Вычислено для бензоилбензойной кислоты: C—74,33; H—4,42.

Была получена серебряная соль этой кислоты, выкристаллизовавшаяся изъ горячей воды въ тонкихъ иглахъ; хотя содержаніе серебра въ ней и подходитъ къ числамъ, требуемымъ по вычисленію, но навѣска была недостаточна для того, чтобы приводить здѣсь подлинныя цифры.

---

[1]) Въ моемъ предварительномъ сообщеніи (Ж. Р. Х. О., *1903*) я ошибочно принялъ дифенилметанъ за парафенилтолуолъ.

Порція III, полученная при первой фракціонировкѣ, вновь фракціонировалась безъ термометра и такимъ образомъ было получено около 6,5 гр. твердаго вещества, которое, перекристаллизованное изъ горячаго спирта нѣсколько разъ, имѣло постоянную точку плавленія въ 209°; вмѣстѣ съ полученными при фракціонировкѣ II-й порціи 2 гр. того же вещества его было получено около 5,5 гр.; изъ маточнаго раствора было получено около 3 гр. вещества съ постоянной точкой плавленія 194°. Вещество съ точкой плавленія 209°—серебристые листочки съ фіолетовой флуоресценціей; вещество съ точкой плавленія 194°—блестящіе листочки желтоватаго цвѣта. Первое—это антраценъ (пониженная точка плавленія обусловливается, вѣроятно, какой-либо примѣсью), какъ видно изъ чиселъ анализа.

Анализъ вещества съ т. пл. 209°.

Навѣска—0,1480; CO_2—0,5135; H_2O—0,0790. Отсюда: C—94,62; H—5,93. Вычислено для антрацена: C—94,38; H—5,62.

Даетъ соединеніе съ пикриновой кислотой; при окисленіи хромовой кислотой даетъ антрахинонъ съ точкой плавленія 273°, показывающій реакціи антрахинона (полученіе ализарина); количество его было у меня однако недостаточно для того, чтобы я могъ сдѣлать анализъ. Вещество съ точкой плавленія 194° я считаю за фозенъ Фритше (т. е. нечистый антраценъ?); окисленіемъ изъ него былъ полученъ антрахинонъ съ точкой плавленія 273° (продѣлана также реакція образованія ализарина).

Тяжелое масло, получающееся послѣ выдѣленія антрацена и фозена, ближе изслѣдовано не было.

Резюмируя, мы имѣемъ:

1) Дифенилметанъ . . .	12%	(отъ масла) или	6 %	(отъ фенилформоля).
2) Толуолъ.	7 »	» »	3,5 »	»
3) Парафенилтолилметанъ	3 »	» »	1,5 »	»
4) Параксилолъ	2 »	» »	1 »	»
5) Антраценъ и фозенъ .	2 »	» »	1 »	»
6) Бензолъ.	1 »	» »	0,5 »	»
Всего . .	27%	» »	13,5%	»

Остальное тяжелое масло (около 10% или 5%), промежуточныя фракціи, пекъ, коксъ и потери.

Д и ф е н и л м е т а н ъ и з ъ ф о р м а л и н а. 100 куб. см. формалина смѣшиваются при охлажденіи съ 200 куб. см. крѣпкой сѣрной кислоты, затѣмъ прибавляется 200 куб. см. крѣпкой уксусной кислоты и 200 куб. см. бензола. Вся смѣсь взбалтывается и подо-

грѣвается осторожно на водяной банѣ минутъ 15—20; затѣмъ выливается въ воду; получающееся при этомъ тяжелое масло промывается водой и содой, затѣмъ извлекается эфиромъ и, по отгонкѣ эфира и бензола, фракціонируется. При фракціонировкѣ получено около 20 гр. дифенилметана, выдѣленнаго изъ фракціи 255°—280°, и около 100 гр. тяжелаго масла, кипящаго выше 280°. Что я дѣйствительно имѣлъ дифенилметанъ, доказывается точкой кипѣнія (260°—263°), точкой плавленія (27°), числами анализа и окисленіемъ въ бензофенонъ съ точкой плавленія 49°.

Анализъ дифенилметана.

Навѣска—0,2280; CO_2—0,7775; H_2O—0,1525. Отсюда: C—93,00; H—7,43. Вычислено для дифенилметана: C—92,86; H—7,14.

Если нагрѣвать дольше, то получается фенилформоль, а количество дифенилметана сильно уменьшается; тяжелое масло почти совсѣмъ исчезаетъ. Если вести реакцію на холоду, то количество образующагося дифенилметана тоже незначительно. 20 гр. дифенилметана получено изъ 100 куб. см. формалина; Байеръ получилъ 15 гр. дифенилметана изъ 50 гр. метилаля; принимая во вниманіе стоимость формалина и метилаля, полученіе дифенилметана изъ формалина является болѣе выгоднымъ.

Растенія, содержащія въ своихъ сѣменахъ ферментъ, расщепляющій жиры на глицеринъ и жирныя кислоты.

С. Фокина.

Изъ растеній, сѣмена которыхъ обладаютъ (въ покоющемся состояніи) свойствомъ гидролизировать жиры, извѣстны въ настоящее время два: клещевина — указанная Гриномъ еще въ 1889 году, и abrus precatorius, изслѣдованный Брауномъ и Берендтомъ въ нынѣшнемъ году [1]).

Капитальная работа Коннштейна, Гойера и Вартенберга [2]) разъяснила условія, при которыхъ ферментъ растеній способенъ обнаружить свою дѣятельность, благодаря тому, что авторы, не огра-

---

[1]) Berl. Ber. *1903*, 36, 1142—1145.
[2]) Berl. Ber. *1902*. 3988.

ничиваясь, какъ Гринъ, однимъ констатированіемъ того, что реакція вообще возможна, обратили вниманіе на количественную сторону вопроса. Это счастливое обстоятельство и дало намъ въ руки новое средство для технической переработки жировъ, чрезвычайно простое и общедоступное.

Интересно и важно было бы узнать, насколько необходимо для масличныхъ растеній присутствіе такого фермента, какъ посредствующаго вещества въ процессѣ усвоенія жировъ организмомъ; а также опредѣлить, какими способами растенія пользуются для тѣхъ же цѣлей въ отсутствіи его. Рѣшеніе потребуетъ, разумѣется, многочисленныхъ наблюденій, и прежде всего нужно отыскать, какія именно растенія и при какихъ условіяхъ обнаруживаютъ эту способность къ разложенію жировъ.

И для техники имѣетъ значеніе, если окажется, что существуютъ многія растенія, содержащія энзимъ въ своихъ сѣменахъ такъ какъ будетъ возможно выбирать то или другое, въ зависимости отъ различныхъ соображеній: выгодности или невыгодности мѣстной культуры, отъ того, каковы почвенныя и климатическія условія и пр.

Имѣя это послѣднее въ виду, я поставилъ своею цѣлью сдѣлать рядъ наблюденій надъ нашей флорой, преимущественно средней полосы Россіи.

Съ весны, находясь еще въ Харьковѣ, я началъ собирать сѣмена, выбирая, само собою разумѣется, маслянистыя и, къ моему удовольствію, натолкнулся на нѣкоторыя, обладающія свойствомъ клещевины, хотя (за исключеніемъ двухъ) въ очень слабой степени.

Опыты были сдѣланы со слѣдующими сѣменами: маковыми, льняными, рыжиковыми (отъ прошлогодняго урожая), далѣе съ сѣменами: молочая, буквицы (Betonica officinalis), оконника (Symphytum officinale), чернокорня (Cynoglossum), липучки (Echinospermum), живокости высокой (Delphinium elatum), черноголовки (Brunella vulgaris), водосбора (Aquilegia vulgaris), жабрея (Galeopsis ladanum), зябры (Galeopsis speciosa), норочника (Scrophularia nodosa), бѣлены (Hyoscyamus niger), василька (Centaurea Cyanus), борца (Aconitum Lycoctonum), подорожника (Plantago major), чистотѣла (Chelidonium majus) и др. Этими растеніями я пока здѣсь и ограничусь.

Въ выборѣ я руководствовался, во первыхъ, тѣмъ, чтобы растенія принадлежали къ различнымъ родамъ или семействамъ, во вторыхъ, большею или меньшею ихъ распространенностью и, въ третьихъ, какъ уже упоминалъ, маслянистостью, хотя, живя въ деревнѣ, при-

ходится ограничиться самымъ примитивнымъ способомъ—раздавливаніемъ завернутаго въ бумагу сѣмени,—по образованію жирнаго пятна.

Такъ, напр. куколь, силенки и, кажется, все семейство гвоздичныхъ, Иванъ да Марьи (Melampyrum nemorosum), майникъ (Majonthemum bifolium), вороній глазъ (Paris quadrifolia) и др. присутствія масла не обнаруживаютъ, и потому я считаю ихъ непригодными въ дѣло.

Способность расщеплять жиры наблюдается:

1) У молочая. Разложеніе дошло до 16% жирныхъ кислотъ при 30% взятаго сѣмени.

2) Черноголовки до 11% при 40% сѣмени.

3) Чернокорня до 30% при 24% сѣмени, лишеннаго наружной оболочки.

4) Водосбора до 11% при 20% сѣмени.

5) Борца до 11% при 15% сѣмени.

Удачнѣе всего были опыты съ чистотѣломъ, на которомъ я и позволю себѣ остановиться подолѣе. Къ сожалѣнію, какъ количество матеріала, такъ и средствъ подъ руками у меня недостаточно и потому болѣе подробное изслѣдованіе условій реакціи и нахожденіе оптимума ихъ поневолѣ откладываю на будущее время.

Чистотѣлъ относится къ семейству маковыхъ, считается ядовитымъ лѣкарственнымъ растеніемъ. При разламываніи стебля и вѣтокъ появляется въ мѣстѣ излома красноватый млечный сокъ. Цвѣтетъ онъ съ мая до осени; плодъ—длинная стручковидная коробочка.

Собраны мною сѣмена въ концѣ мая, а первый опытъ сдѣланъ въ началѣ іюля. Предварительная проба съ 40% сѣмени показала черезъ три дня очень большую кислотность, понимая подъ послѣдней количество кубическ. сантиметровъ $^1/_2$ нормальн. спиртового раствора КОН, идущаго на нейтрализацію 1 гр. вещества. (Обозначаю ее буквой k).

I, Взято 5 гр. подсолнечнаго масла, какое можно было достать; кислотность его оказалась $=$ 0,26 к. с., т. е. не совсѣмъ хорошее. Прибавлено 4 к. с. H_2SO_4 $^1/_{40}$ нормальной.

Въ хорошо растертое въ фарфоровой ступкѣ сѣмя влито постепенно масла, а затѣмъ кислота и размѣшано въ ступкѣ же до образованія эмульсіи; послѣ того смѣсь слита въ стклянку, которую время отъ времени энергично встряхивали, чтобъ поддержать эмульсію.

Черезъ 3 дня $k = 3{,}95$ к. с. Для клещевиннаго же сѣмени мнѣ приходилось наблюдать при 40% его и 80% кислоты $^1/_{40}$ норм. $k = 4{,}1$, а выходъ жирныхъ кислотъ $= 96\%$.

*

Слѣд., я въ правѣ былъ ожидать заранѣе очень большой выходъ и при чистотѣлѣ.

Въ виду этого и были предприняты дальнѣйшіе опыты.

II опытъ. Взято 15 гр. того же подсолнечнаго масла $+$ 4 к. с. H_2SO_4 $^1/_{20}$ норм. $+$ 6 к. с. воды $+$ 4 гр. (27%) сѣмени.

Черезъ 3 дня реакція уже закончилась, а черезъ 4 дня сдѣлано количественное опредѣленіе выхода жирныхъ кислотъ.

a) Взятъ 1 гр. отстоянныхъ и профильтрованныхъ черезъ пропускную бумагу жирныхъ кислотъ $k = 7{,}03$ к. с.

Для обмыливанія взято 9,5 к. с. $^1/_2$ норм. KOH. Обратно пошло 3,65 к. с. раствора уксусной кислоты, 1 к. с. которой отвѣчаетъ 0,545 к. с. нашего раствора KOH.

$$\frac{7{,}03}{9{,}5 - 3{,}65 \times 0{,}545} \times 100 = \mathbf{93{,}75}$$

и дастъ % выхода жирныхъ кислотъ.

b) Взято 1 гр. жирныхъ кислотъ $k = 6{,}8$ к. с.

На обмыливаніе пошло 7,15 к. с.

$$\frac{6{,}8}{7{,}15} \times 100 = \mathbf{95{,}1\%}.$$

Среднее **94,42%**.

Такъ какъ важно о т н о ш е н і е коэффиціентовъ кислотности и обмыливанія, то можно даже обойтись и безъ отвѣшиванія, а брать извѣстный объемъ испытываемыхъ кислотъ.

III-й о п ы т ъ. Къ остатку отъ II-го прибавлено еще 20 гр. подсолнечнаго масла и, слѣдовательно, сѣмени не болѣе 11%.

Черезъ 2 дня найдено $\frac{6{,}55}{7{,}0} \times 100 = \mathbf{92{,}6\%}$ жирныхъ кислотъ.

Черезъ 3 дня найдено $\frac{6{,}78}{7{,}28} \times 100 = \mathbf{93{,}1\%}$ жирныхъ кислотъ.

IV-й о п ы т ъ. Взято 10 гр. подсолнечнаго масла $+$ 1 гр. сѣмени (10%) $+$ $+$ 4 к. с. H_2SO_4 $^1/_{40}$ норм. Черезъ $1^1/_2$ дня прибавлено еще 2 к. с. воды.

Черезъ 2 дня найдено $\frac{6{,}45}{6{,}95} \times 100 = \mathbf{92{,}8\%}$ жирныхъ кислотъ.

Черезъ $3^1/_2$ дня найдено $\frac{6{,}95}{7{,}23} = \mathbf{96{,}1\%}$ жирныхъ кислотъ.

V-й о п ы т ъ. Взято 10 гр. подсолнечнаго масла $+$ 0,5 гр. сѣмени чистотѣла (5%) $+$ 1 к. с. H_2SO_4 $^1/_{20}$ норм. $+$ 2 к. с. H_2O. Черезъ $1^1/_2$ дня прибавлено еще 2 к. с. воды.

Черезъ 2 дня найдено $\frac{4{,}75}{6{,}8} \times 100 = \mathbf{70\%}$ жирныхъ кислотъ.

Черезъ $3^1/_2$ дня изъ 2-хъ совпадающихъ опытовъ $\frac{6{,}2}{7{,}3} \cdot 100 = \mathbf{84{,}93\%}$ жирныхъ кислотъ.

Работа, какъ видно, производилась съ очень небольшимъ количествомъ матеріала, сверхъ того масло не вполнѣ свѣжее, и потому

результаты ниже, чѣмъ мною же достигнуты для клещевиннаго сѣмени при тѣхъ же условіяхъ; хотя и для послѣдняго при 5% (лущенаго) наблюдаются колебанія отъ 74% до 94%, что обусловлено количествомъ воды, кислоты, массой, взятой въ дѣло, и степенью перемѣшиванія. Я надѣюсь, что сѣмена чистотѣла по силѣ своего дѣйствія, не уступятъ клещевиннымъ; не слѣдуетъ еще забывать, что въ случаѣ чистотѣла мы работаемъ съ сѣменами въ оболочкѣ (составляющей при томъ же болѣе значительную долю вѣса всего сѣмени, чѣмъ оболочка клещевиннаго), а говоря о клещевинномъ, мы предполагаемъ сѣмя безъ оболочки. На основаніи этого можно даже думать, что энзиматическія свойства чистотѣла выше; время же протеканія реакціи, повидимому, въ обоихъ случаяхъ одинаково.

Іюля 20-го дня 1903 г.

Сельцо Фофаново, Кашир. у., Тульск. губ.

Изъ лабораторіи физіологической химіи Казанскаго Университета.

Объ альбуминахъ бѣлка грачиныхъ яицъ.

В. В. Вормса.

Въ предыдущемъ сообщеніи [1]) я указалъ, что въ бѣлкѣ грачиныхъ яицъ находятся различные альбумины. Одинъ изъ нихъ, полученный въ кристаллахъ, я описалъ тогда же, а теперь могу сообщить о результатахъ изслѣдованія остальныхъ альбуминовъ.

Способъ, который я примѣнилъ для отдѣленія альбуминовъ другъ отъ друга, мной подробно описанъ раньше [1]), а потому здѣсь я на этомъ останавливаться не буду, напомню только, что при выдѣленіи кристаллическаго альбумина изъ общей смѣси съ остальными альбуминами я получилъ послѣдніе въ нѣсколькихъ аморфныхъ осадкахъ, и начну настоящее сообщеніе съ изложенія хода изслѣдованія этихъ осадковъ.

Изъ пяти полученныхъ мной аморфныхъ осадковъ альбумина три,—а именно: 2 [2]), 11 [2]) и 12 [2]), какъ имѣвшіе почти одина-

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 33.

[2]) l. c., таблица оптическихъ данныхъ.

ковую константу «*А*», я соединилъ, такъ что въ общемъ мнѣ предстояло изучить только три осадка, болѣе или менѣе значительно отличавшіеся другъ отъ друга константой «*А*». Осадки эти слѣдующіе: I— «*А*» = — 4,87 (№ 5 [1]); II— «*А*» = — 5,68 (№№ 2 [1]), 11 [1]) и 12 [1]) смѣсь); III— «*А*» = — 7,83 (№ 6 [1]).

Первый осадокъ я раздѣлилъ медленнымъ сгущеніемъ его воднаго раствора, къ которому былъ прибавленъ сѣрнокислый аммоній до слабой мути, на двѣ фракціи. Константа «*А*» этихъ фракцій была: 1-й—4,85(1) и 2-й—4,74(2). Такимъ образомъ константа «*А*» обѣихъ фракцій и всего осадка одна и та же; слѣдовательно, осадокъ I состоялъ изъ однороднаго бѣлковаго вещества.

Второй осадокъ я тѣмъ же способомъ раздѣлилъ на три фракціи, константа «*А*» которыхъ была: 1-й—6,43(3), 2-й—5,31(4) и 3-й—4,83(5). Всѣ три фракціи, какъ видимъ, отличаются другъ отъ друга величиной «*А*»;—слѣдовательно, осадокъ II состоялъ изъ различныхъ альбуминовъ. Одинъ изъ нихъ, выпавшій въ послѣдней фракціи, несомнѣнно одинаковъ съ альбуминомъ перваго осадка, такъ какъ имѣетъ тождественную съ нимъ величину «*А*». Что же касается двухъ другихъ фракцій, то изъ первой при новомъ переосажденіи была получена фракція съ константой «*А*» = — 7,00(6) (фильтратъ съ этой фракціи содержалъ настолько мало бѣлка, что далѣе не изслѣдовался), изъ второй—получены двѣ новыя фракціи: 1-я съ «*А*» = — 5,68(7) и 2-я съ «*А*» = — 4,87(8), т. е. удалось отдѣлить еще нѣкоторое количество альбумина, тождественнаго съ альбуминомъ перваго осадка. Этимъ я долженъ былъ закончить изученіе второго осадка, такъ какъ послѣднія фракціи были слишкомъ малы, чтобы дѣлить ихъ еще далѣе. Но и на основаніи полученныхъ данныхъ я могу сдѣлать слѣдующее заключеніе: 1) осадокъ II состоялъ изъ различныхъ альбуминовъ; 2) одинъ изъ нихъ тождественъ съ тѣмъ, который главнымъ образомъ вошелъ въ составъ перваго осадка; 3) кромѣ этого альбумина, во второмъ осадкѣ находился, по всей вѣроятности, еще только одинъ альбуминъ, тождественный съ тѣмъ, который главнымъ образомъ вошелъ въ составъ третьяго осадка.

Третій осадокъ согласно первому опредѣленію имѣлъ «*А*» = — 7,83, но содержалъ, какъ это потомъ обнаружилось, небольшую примѣсь кристаллическаго альбумина. Послѣдній повторнымъ переосажденіемъ осадка былъ тщательно отдѣленъ, послѣ чего константа

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 33. Таблица оптическихъ данныхъ.

«*A*» увеличилась до — 8,07(9). Теперь осадокъ былъ раздѣленъ на три фракціи: 1-я—имѣла «*A*» = — 7,67(10), 2-я—имѣла «*A*» = — 8,14(11) и 3-я—имѣла «*A*» = — 8,16(12). Двѣ послѣднія фракціи, какъ имѣющія одинаковую константу «*A*», я призналъ тождественными и соединилъ. Что же касается первой фракціи, то относительно нея я опредѣленно высказаться не могу, такъ какъ она содержала слишкомъ мало бѣлка, а потому далѣе не изслѣдована.

Такимъ образомъ, въ общемъ мнѣ удалось получить изъ бѣлка грачиныхъ яицъ три альбумина: одинъ кристаллическій и два аморфныхъ. Въ дальнѣйшемъ я буду называть эти альбумины согласно номенклатурѣ, которая была предложена въ 1899 г. проф. А. А. Панормовымъ [1]) для альбуминовъ яичнаго бѣлка, слѣдующимъ образомъ: 1) корвинъ, 2) корвининъ и 3) корвинидинъ (грачъ — corvus frugilegus).

Корвинидинъ.

Этотъ альбуминъ имѣетъ въ 2% рас. сѣрнокислаго аммонія константу «*A*» въ среднемъ = — 4,80. Изъ раствора сѣрнокислаго аммонія при медленномъ сгущеніи корвинидинъ выпадаетъ въ аморфномъ осадкѣ слабо желтаго цвѣта. Въ 1/2 нас. рас. сѣрнокислаго аммонія онъ растворяется очень легко, изъ смѣси съ другими альбуминами онъ выдѣляется въ послѣдней фракціи,—по сравненію съ ними, слѣдовательно, требуетъ для осажденія наиболѣе концентрированный растворъ сѣрнокислаго аммонія. Въ водѣ корвинидинъ растворяется очень легко, въ этомъ растворѣ имѣетъ кислую реакцію на лакмусъ и свертывается при нагрѣваніи. Въ отношеніи цвѣтныхъ реакцій (ксантопротеиновой, Миллона и реакціи отщепленія сѣры) разсматриваемый альбуминъ не отличается отъ другихъ истинныхъ бѣлковыхъ веществъ.

Нѣсколько своеобразно отношеніе корвинидина въ водномъ растворѣ къ 95% алкоголю. Если къ указанному раствору сразу прибавить избытокъ алкоголя (2—3 объема), то растворъ дѣлается только слегка опалесцирующимъ, осадокъ же не образуется. Если же алкоголь прибавлять небольшими порціями, то тотчасъ выпадаетъ обильный хлопчатый осадокъ, который не растворяется ни

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 31.

въ водѣ, ни въ алкоголѣ, прибавленномъ послѣ образованія осадка въ какомъ угодно избыткѣ.

Элементарный составъ корвинидина я опредѣлилъ на препаратѣ, приготовленномъ слѣдующимъ образомъ: чистый водный растворъ корвинидина я обработалъ смѣсью спирта съ эфиромъ, полученный при этомъ хлопчатый осадокъ я отфильтровалъ, тщательно промылъ горячей водой, затѣмъ горячимъ алкоголемъ и въ заключеніе эфиромъ; послѣ этого осадокъ былъ высушенъ при 100° въ струѣ H до постояннаго вѣса. Анализъ далъ слѣдующее:

0,254	вещ. дали	0,4750 CO_2	и 0,1617 H_2O
0,273	» »	0,5110 »	» 0,1740 »
0,1994	» »	0,02524 N	
0,2620	» »	0,0336 »	
1,3180	» »	0,1250 $BaSO_4$	

	Найдено	въ %	въ средн.
	1.	2.	
C	51,00	51,04	51,02
H	7,07	7,08	7,07
N	12,66	12,82	12,74
S	1,30	—	1,30

Въ растворѣ хлористоводородной кислоты 0,1% корвинидинъ имѣетъ «A» = — 4,83(13); послѣ 20-ти и 40 минутнаго нагрѣванія этого раствора въ запаянной трубкѣ при 100° «A» найдено — 7,67(14) и —7,73(15).

Солянокислые растворы корвинидина (нагрѣтый и ненагрѣтый) я осадилъ спиртомъ съ эфиромъ, осадки отфильтровалъ, отжалъ и размѣшалъ въ небольшомъ количествѣ воды; при нагрѣваніи довольно быстро наступило полное раствореніе. Водные растворы я профильтровалъ и осадилъ по прежнему; осадки промылъ спиртомъ, затѣмъ эфиромъ и высушилъ до постояннаго вѣса въ струѣ H при 100°. Анализъ далъ слѣдующее:

I—пр. изъ ненагрѣт. солянокисл. раствора.

0,3044	вещ. дали	0,5545 CO_2	и 0,1920 H_2O
0,2558	» »	0,4667 »	» 0,1595 »
0,3993	» »	0,04936 N	
1,4770	» »	0,1795 AgCl	и 0,1305 $BaSO_4$

II—пр. изъ нагрѣт. солянокисл. раствора.

0,2968	вещ. д.	0,5415 CO_2	и 0,1840 H_2O
0,3122	» »	0,5686 »	» 0,1915 »
0,2908	» »	0,03664 N;	0,3409 вещ. д. 0,0425[illegible]
1,097	» »	0,1050 AgCl	и 0,1010 $BaSO_4$
1,1995	» »	0,1136 »	» 0,1080 »

	Найдено	въ %	въ средн.
C	49,68	49,75	49,72
H	7,00	6,93	6,96
N	12,36	—	12,36
Cl	3,00	(для паралл. анал.	3,00
S	1,21	не было матер.).	1,21

	Найдено	въ %	въ средн.
C	49,75	49,67	49,71
H	6,90	6,81	6,85
N	12,60	12,48	12,54
Cl	2,37	2,34	2,35
S	1,26	1,24	1,25

Изъ приведенныхъ данныхъ мы видимъ, что корвинидинъ, реагируя съ разведенной хлористоводородной кислотой, вступаетъ съ ней въ соединеніе; при этомъ константа «*A*» корвинидина не измѣняется, если реакція происходитъ при обыкновенной температурѣ, и значительно увеличивается, быстро достигая максимума, если хлористоводородный растворъ корвинидина нагрѣвать при 100°. Что касается состава хлористоводороднаго корвинидина, то препаратъ его, полученный при обыкновенной температурѣ, содержалъ нѣсколько больше хлора, чѣмъ препаратъ, который подвергался нагрѣванію, — произошло, какъ будто, частичное отщепленіе хлористоводородной кислоты. На самомъ же дѣлѣ это признать нельзя. Если бы дѣйствительно соляная кислота частью отщепилась, то это отразилось бы на количествѣ другихъ составныхъ частей и прежде всего на количествѣ углерода и азота. Между тѣмъ этого нѣтъ: оба препарата хлористоводороднаго корвинидина, исключая хлоръ, имѣютъ совершенно одинаковый составъ. Поэтому я думаю, что опредѣленіе хлора въ одномъ изъ анализированныхъ мной препаратовъ было ошибочно. Вѣрной величиной для хлора должно признать ту, которая найдена для нагрѣтаго препарата (2,35°/₀), такъ какъ она представляетъ среднюю изъ двухъ совершенно согласныхъ опредѣленій, а также и потому, что, принимая ее, для чистаго корвинидина изъ его хлористоводороднаго произв. вычисляется тотъ же составъ, который былъ найденъ анализомъ, — что видно изъ дѣлаемаго здѣсь сопоставленія:

Составъ корвинидина, найденный анализомъ.		Сост. корв. вычисл. изъ HCl произв. при кол. Cl = 2,35.	
C	51,02	C	50,96
H	7,07	H	7,02
N	12,74	N	12,85
S	1,30	S	1,28

Корвинъ.

Константа «*A*» корвина въ 2°/₀ раств. сѣрнокислаго аммонія въ среднемъ = —8,15. Изъ раствора сѣрнокислаго аммонія при медленномъ сгущеніи корвинъ выпадаетъ въ аморфномъ осадкѣ краснаго цвѣта; при этомъ изъ смѣси съ корвинидиномъ и корвининомъ (крист.) онъ выдѣляется первымъ; въ $^1/_2$ нас. растворѣ сѣрнокислаго

аммонія онъ растворяется легко. Въ водѣ корвинъ растворяется легко, имѣетъ въ этомъ растворѣ кислую реакцію на лакмусъ и свертывается при нагрѣваніи, даетъ характерныя цвѣтныя реакціи истинныхъ бѣлковыхъ тѣлъ, а въ отношеніи къ 95% алкоголю обладаетъ той же особенностью, которая выше была отмѣчена для корвинидина.

Для опредѣленія элементарнаго состава корвина я свернулъ водный растворъ его нагрѣваніемъ. Но при этомъ не весь бѣлокъ выпалъ въ осадкѣ, потому что фильтратъ послѣ прибавленія спирта съ эфиромъ довольно сильно помутнѣлъ. Этому обстоятельству я не придалъ особаго значенія, считая, что корвинъ свернулся не вполнѣ, но случайно сохранилъ фильтратъ, обработанный спиртомъ съ эфиромъ, что, какъ увидимъ ниже, оказалось не безполезнымъ. Свертокъ былъ тщательно промытъ горячей водой, затѣмъ спиртомъ и эфиромъ; высушенный теперь до постояннаго вѣса въ струѣ H при 100°, онъ имѣлъ слѣдующій составъ:

0,2650 вещ. дали 0,5010 CO_2 и 0,170 H_2O	Найдено	въ %		въ средн.
		1	2	
0,2730 » » 0,5178 » » 0,175 »	C	51,56	51,72	51,64
0,2410 » » 0,0343 N »	H	7,13	7,12	7,12
0,2426 » » 0,03465 »	N	1,423	14,28	14,25
0,8905 » » 0,1166 $BaSO_4$	S	1,80	—	1,80

Въ 0,1% раств. хлористоводородной кислоты корвинъ имѣетъ константу «A» = —8,91(16); послѣ ½ ч. нагрѣванія раствора въ запаянной трубкѣ при 100° константа «A» найдена = —9,60(17) и болѣе уже не мѣнялась [—9,62(18)].

Нагрѣтый и ненагрѣтый растворы корвина въ хлористоводородной кислотѣ я осадилъ спиртомъ съ эфиромъ. Полученные осадки легко растворились въ водѣ безъ нагрѣванія. Профильтрованные водные растворы я осадилъ по прежнему, осадки промылъ на фильтрѣ спиртомъ, затѣмъ эфиромъ и высушилъ до постояннаго вѣса въ струѣ H при 100°. Анализъ далъ слѣдующее:

I пр. изъ ненагрѣтаго раствора	II пр. изъ нагрѣтаго раствора
0,2504 вещ. дали 0,4545 CO_2 и 0,1606 H_2O	0,2320 вещ. дали 0,4180 CO_2 и 0,1483 H_2(
0,2602 » » 0,03402 N	0,2537 » » 0,4585 » » 0,1602 »
0,2193 » » 0,02858 »	0,1885 » » 0,0248 N
1,068 » » 0,1480 $BaSO_4$	0,2524 » » 0,1195 Cl
Анализъ Cl не удался.	» » » 0,1905 $BaSO_4$

Найдено	въ %		въ средн.	Найдено	въ %		въ средн.
	1	2			1	2	
C	49,50	—	49,50	C	49,13	49,28	49,21
H	7,12	—	7,12	H	7,10	7,01	7,05
N	13,08	13,03	13,05	N	13,17	—	13,17
Cl	—	—	—	Cl	2,36	—	2,36
S	1,90	—	1,90	S	2,10	—	2,10

Такимъ образомъ подъ вліяніемъ 0,1% раств. HCl уже при обыкновенной температурѣ константа «*A*» корвина увеличивается и возрастаетъ еще нѣсколько, если кислый растворъ корвина нагрѣвать нѣкоторое время при 100°. Какъ и другіе альбумины, корвинъ соединяется съ хлористоводородной кислотой, при чемъ составъ соединенія не зависитъ отъ температуры, при которой происходитъ реакція. Но при этомъ наблюдается слѣдующая особенность, на которую я долженъ обратить особое вниманіе: корвинъ (I), вычисленный изъ его хлористоводороднаго соединенія, отличается по составу отъ свернутаго корвина (II),—что видно изъ дѣлаемаго здѣсь сопоставленія:

	I изъ HCl соед.	II сверт. нагрѣв.
C	50,58	51,64
H	7,27	7,12
N	13,44	14,25
S	2,05	1,80

Принимая во вниманіе, что всѣ изслѣдованные въ этомъ направленіи яичные альбумины, а именно: альбуминъ, [1]) альбумининъ, [2]) колюмбининъ [3]) и корвининъ [4]), въ свернутомъ состояніи имѣютъ тотъ же составъ, который вычисляется для нихъ изъ кислотныхъ производныхъ, будетъ понятно, что отмѣченная выше особенность корвина меня поразила и я пытался найти ей объясненіе.

Въ этихъ видахъ я прежде всего обратился къ той части корвина, которая, какъ было упомянуто раньше, не свертывается при нагрѣваніи его воднаго раствора. Я ее до этого не изслѣдовалъ, такъ какъ считалъ тождественной со сверткомъ. Но когда обнару-

---

[1]) А. Панормовъ. Ж. Р. Х. О. 31.
[2]) А. Панормовъ. Ж. Р. Х. О. 32.
[3]) А. Панормовъ. Ж. Р. Х. О. 32.
[4]) В. Вормсъ. Ж. Р. Х. О. 33.

жилось, что свернутый корвинъ и корвинъ, полученный въ соединеніи съ хлористоводородной кислотой, имѣютъ различный составъ, я усумнился въ своемъ первоначальномъ предположеніи и рѣшилъ его провѣрить, дополнивъ изслѣдованіе корвина изученіемъ и той части его, которая не свертывается при нагрѣваніи.

Для этой цѣли я воспользовался осадкомъ, который мной уже ранѣе былъ полученъ изъ обработаннаго спиртомъ и эфиромъ фильтрата со свертка корвина. Количество осадка было очень небольшое, но я принужденъ былъ ограничиться этимъ, такъ какъ не имѣлъ больше матеріала и не могъ достать новый.

Прежде всего я убѣдился, что упомянутый осадокъ очень легко растворяется въ водѣ. Этимъ я воспользовался для опредѣленія его константы «*A*»; для чего водный растворъ осадка я выпарилъ на водяной банѣ до $^1/_4$ первоначальнаго объема, чтобы удалить примѣсь эфира и спирта; константа «*A*» въ этомъ растворѣ была найдена = —10,08(19). Теперь я осадилъ растворъ спиртомъ съ эфиромъ, при чемъ отъ спирта получилась только слабая опалесценція, а послѣдующее прибавленіе эфира тотчасъ же вызвало образованіе хлопчатаго осадка. Осадокъ я отфильтровалъ, промылъ эфиромъ и высушилъ до постояннаго вѣса въ струѣ H при 100°. Всего сухого вещества было получено 0,2692 грм., которые содержали 0,030744 N, т. е. 11,42%.

Сопоставляя эти данныя съ вышеизложенными, я могу резюмировать результаты изслѣдованія корвина слѣдующимъ образомъ:

1) Корвинъ состоитъ изъ двухъ веществъ, на которыя онъ распадается при нагрѣваніи въ водномъ растворѣ, при чемъ одно изъ нихъ осаждается, образуя свертокъ, тогда какъ другое остается въ растворѣ, изъ котораго осаждается смѣсью спирта съ эфиромъ; первое — содержитъ 14,25%N, — второе — только 11,42%N, т. е. оба вещества имѣютъ различный составъ. Слѣдовательно, свертокъ, анализированный мной въ качествѣ препарата корвина, на самомъ дѣлѣ не корвинъ, а одно изъ двухъ слагающихъ его веществъ.

2) Изъ раствора корвина въ хлористоводородной кислотѣ, такъ какъ этотъ растворъ былъ осажденъ спиртомъ съ эфиромъ, несомнѣнно выдѣлились вмѣстѣ оба вещества, изъ которыхъ состоитъ корвинъ, а слѣдовательно, истинный составъ корвина тотъ, который былъ вычисленъ для него изъ хлористоводороднаго соединенія. Это подтверждается и анализами азота: 14,25% и 11,42% азота найдено въ двухъ веществахъ, изъ которыхъ состоитъ корвинъ, слѣ-

довательно $^0/_0$ содержаніе азота въ корвинѣ должно быть меньше перваго и больше второго; такимъ оно и вычисляется изъ хлористо-водороднаго соединенія, а именно—13,44$^0/_0$.

Изъ только что изложеннаго естественно возникаетъ слѣдующій существенный вопросъ: представляетъ ли корвинъ сложное бѣлковое вещество или же смѣсь различныхъ веществъ, которыя не удалось отдѣлить другъ отъ друга? Но къ сожалѣнію, я пока не имѣю достаточно данныхъ для рѣшенія этого вопроса, а потому долженъ оставить его безъ отвѣта, не теряя, однако, надежды получить этотъ отвѣтъ отъ новыхъ изслѣдованій, которыя произведу, какъ только буду располагать необходимымъ на то количествомъ матеріала.

Заключеніе.

Результаты изслѣдованія бѣлка грачиныхъ яицъ на основаніи изложеннаго въ предыдущемъ и настоящемъ сообщеніяхъ могутъ быть вкратцѣ резюмированы слѣдующимъ образомъ:

1) Бѣлокъ грачиныхъ яицъ состоитъ: *a*) изъ бѣлковаго вещества, нерастворимаго въ полунас. растворѣ сѣрнокислаго аммонія (это вещество пока не изучено); *b*) изъ бѣлковаго вещества, легко растворяющагося въ полунас. сѣрнок. аммоніи; количество этого вещества значительно больше количества перваго.

2) Растворимое бѣлковое вещество состоитъ изъ трехъ альбуминовъ, изъ которыхъ одинъ—выдѣляется изъ раствора, содержащаго сѣрнокислый аммоній, въ безцвѣтныхъ кристаллахъ, тогда какъ другіе два—въ болѣе или менѣе окрашенныхъ аморфныхъ осадкахъ.

3) Константа «*A*» всѣхъ трехъ альбуминовъ различна какъ въ 2$^0/_0$ раств. $(NH_4)_2SO_4$, такъ и въ 0,1$^0/_0$ раств. HCl до и послѣ нагрѣванія.

4) Всѣ три альбумина имѣютъ различный составъ.

5) Возможно, что одинъ изъ нихъ (корвинъ) представляетъ сложное бѣлковое тѣло, расщепляющееся уже при нагрѣваніи въ водномъ растворѣ.

Таблица оптическихъ данныхъ.

№	Растворитель.	φ		Разность.	α_D	*A*
		Растворителя.	Раствора.			
1	2%$(NH_4)_2SO_4$	23,8585	24,3915	0,533	2,583	4,85
2	»	—	24,425	0,5665	2,683	4,74
3	»	—	24,3835	0,525	3,374	6,43
4	»	—	24,6085	0,750	3,983	5,31
5	»	—	24,5000	0,6415	3,100	4,83
6	»	23,8580	24,3620	0,504	3,533	7,00
7	»	—	24,3960	0,538	3,058	5,68
8	»	—	24,3710	0,513	2,500	4,87
9	»	23,8585	24,5665	0,708	5,716	8,07
10	»	—	24,2915	0,433	3,324	7,67
11	»	—	24,2545	0,396	3,224	8,14
12	»	23,8540	24,2500	0,396	3,233	8,16
13	0,1%HCl	23,6165	24,0250	0,4085	1,974	4,83
14	»	—	—	—	3,133	7,67
15	»	—	—	—	3,158	7,73
16	»	23,6125	23,8705	0,2580	2,300	8,91
17	»	—	—	—	2,474	9,60
18	»	—	—	—	2,483	9,62
19	H_2O	23,600	23,7835	0,1835	1,850	10,08

Изъ Владивостокской химической лабораторіи Уссурійской жел. дороги.

Объ экстрактѣ изъ цвѣтовъ ириса, какъ о чувствительномъ индикаторѣ.

А. Оссендовскаго.

Въ изобиліи растущіе въ Южно-Уссурійскомъ краѣ цвѣты японскаго ириса (Iris Kaempferi Hors.) обратили наше вниманіе своей темнофіолетовой окраской, по типу своему напоминающей тѣ пигменты растительнаго царства, которые особенно чувствительны къ химическимъ реагентамъ. Набранные цвѣты были прокипячены съ дестиллированною водою; получился мутный лиловый настой, который, по охлажденіи, былъ профильтрованъ черезъ двойной фильтръ изъ шведской бумаги и далъ прозрачный фіолетовый растворъ.

Растворъ этотъ, хотя и не былъ закупоренъ наглухо въ склянкѣ, быстро покрылся плесенью, которая въ теченіе не полныхъ 2 сутокъ превратила экстрактъ ириса въ мутную синеватую жидкость. Приготовленный вторично растворъ получался немного инымъ способомъ.

Послѣ быстрой промывки лепестковъ ириса холодной дестиллированной водою, на водяной банѣ нагрѣвался фунтъ лепестковъ съ 500 куб. с. воды въ теченіе 3—4 часовъ, сохраняя одинаковый уровень воды, т. е. доливая послѣднюю по мѣрѣ испаренія.

Снявъ съ водяной бани и профильтровавъ, полученный экстрактъ чистаго темнофіолетоваго цвѣта помѣщали въ бутыль съ притертою стеклянною пробкою и нагрѣвали до 50°—60°, послѣ чего, прибавивъ туда 10 куб. с. этиловаго эфира, быстро встряхивали все содержимое бутыли и закрывали наглухо. Въ такомъ видѣ растворъ сохраняется у насъ неизмѣннымъ продолжительное время.

Ирисовый экстрактъ реагируетъ слѣдующимъ образомъ:

Кислоты минеральныя—даютъ яркій красный цвѣтъ, напоминающій цвѣтъ щелочного раствора фенолфталеина.

Кислоты органическія (уксусная, щавелевая, лимонная, малоновая, сульфаниловая, углекислота и др.)—даютъ малиновокрасный цвѣтъ.

Минеральныя щелочи (амміакъ, NaHO, KHO, $Ca(OH)_2$ и др.)—даютъ зеленый (изумрудный) растворъ, а въ избыткѣ взятыя пре-

вращаютъ фіолетовый растворъ въ свѣтложелтый, скоро мутнѣющій растворъ.

Органическія щелочи (пиперидинъ, анилинъ, бензиланилинъ) превращаютъ фіолетовый ирисовый растворъ въ яркозеленый, избытокъ основанія не вліяетъ на окраску.

Съ количественной стороны чувствительность ирисоваго экстракта опредѣлена слѣдующими предѣлами:

1) Для сильныхъ неорганическихъ кислотъ: 1 куб. см. 0,05%-наго раствора кислотъ измѣняетъ вполнѣ явственно цвѣтъ 100 куб. см. ирисоваго раствора.

2) Для органическихъ кислотъ: 1 куб. см. 0,052% раствора кислотъ измѣняетъ цвѣтъ 50 куб. см. ирисоваго экстракта.

3) Щелочи (орган. и неорг.) въ 0,02%-номъ растворѣ рѣзко измѣняютъ цвѣтъ экстракта (1 куб. см. щелочи на 50 к. с. экстракта). Для операцій нейтрализованія кислотъ или щелочей ирисовый экстрактъ весьма пригоденъ, такъ какъ моментъ, когда одна капля того или другого реактива вызываетъ желаемую реакцію, предсказывается переходомъ краснаго (кислая реакція) цвѣта или зеленаго (щелочная реакція) въ яркоголубой цвѣтъ, за которымъ слѣдуетъ фіолетовый (нейтральная реакція) экстракта. Мы въ послѣднее время съ успѣхомъ употребляемъ ирисовый экстрактъ при работахъ нашихъ съ гумусовыми кислотами, получаемыми изъ бурыхъ углей, залегающихъ на полуостровѣ Муравьевъ-Амурскій.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

ПРОТОКОЛЪ

ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

Р. Ф. Химическаго Общества

2-го октября 1903 года.

Предсѣдательствуетъ Н. Н. Бекетовъ, предсѣдатель Отдѣленія.

Дѣлопроизводитель объявляетъ, что согласно §§ 6, 7, 9 и 10 правилъ Отдѣленія выбываютъ изъ числа должностныхъ лицъ предсѣдатель, казначей, два члена Совѣта городскихъ и одинъ иногородній; послѣдніе три, согласно § 7, по жребію. Жребій палъ на В. Н. Ипатьева, Н. С. Курнакова и В. В. Марковникова.

Согласно § 10 правилъ, Совѣтъ предлагаетъ на мѣсто выбывающихъ должностныхъ лицъ слѣдующихъ кандидатовъ: въ предсѣдатели А. М. Зайцева, въ казначеи Е. В. Бирона, въ члены Совѣта городскіе Д. П. Коновалова и Н. А. Меншуткина, въ иногородніе же на мѣсто одного выбывшаго по жребію члена Совѣта и на случай избранія А. М. Зайцева въ предсѣдатели двоихъ кандидатовъ: Е. Е. Вагнера и М. И. Коновалова.

На основаніи примѣчанія къ § 5 правилъ Отдѣленія выбываютъ члены Общаго Совѣта Ф. Ф. Бейльштейнъ и А. И. Горбовъ.

Кандидатами на ихъ мѣсто Совѣтъ предлагаетъ Н. Н. Бекетова и М. Г. Кучерова.

Сверхъ того, въ засѣданіи членами Отдѣленія предложены слѣдующіе кандидаты: въ предсѣдатели Ф. Ф. Бейльштейнъ и Н. А. Меншуткинъ, въ члены Совѣта городскіе А. А. Волковъ, въ иногородніе Н. Д. Зелинскій, въ члены Общаго Совѣта В. Н. Ипатьевъ и Н. С. Курнаковъ.

Списокъ всѣхъ кандидатовъ до декабрьскаго засѣданія, когда будутъ произведены выборы, будетъ висѣть въ библіотекѣ Отдѣленія.

Предлагается въ члены Общества по Отдѣленію химіи Ѳедоръ Антоновичъ Рудаковъ, лаборантъ химической лабораторіи Варшавскаго Политехникума; предлагаютъ В. Е. Тищенко, А. В. Истоминъ, С. А. Толкачевъ.

Отъ Американскаго Общества Винной Кислоты (American Grape Acid Association, 318 Front St., San-Francisco, Cal., U. S. A.) предлагается премія въ 25000 долларовъ тому, кто откроетъ способъ утилизаціи калифорнскаго винограда, заключающаго болѣе 20% сахара, стоимостью 10 долларовъ за тонну, для производства винной кислоты (быть можетъ превращеніемъ сахара въ кислоту въ самомъ винградѣ) по цѣнѣ, которая будетъ допускать безъубыточный экспортъ. Срокъ представленія работъ 1-е декабря (нов. стиля) 1904 года.

Объявленіе будетъ вывѣшено въ библіотекѣ Отдѣленія, гдѣ можно видѣть и объяснительную записку.

Н. Н. Бекетовъ сообщаетъ слѣдующее письмо отъ проф. Харьковскаго Университета И. П. Осипова:

Глубокоуважаемый, дорогой Николай Николаевичъ!

На страницѣ 42 Отчетовъ о засѣданіяхъ нашего Общества Физико-химическихъ наукъ за 1902 годъ перепечатана изъ «Новаго Времени» замѣтка, касающаяся памяти Ал. Пав. Эльтекова. Изъ нея видно, что, несмотря на весьма короткое служеніе дѣлу преподаванія въ Кіевскомъ Университетѣ, покойный Александръ Павловичъ успѣлъ завоевать самыя широкія симпатіи молодежи—студентовъ, которые «высоко цѣнили ученыя заслуги, свѣтлыя нравственыя качества и чисто товарищескія отношенія». Бывшіе слушатели рѣшили собрать по подпискѣ деньги, чтобы «почтить память своего профессора какимъ-либо добрымъ дѣломъ на пользу народа». Въ настоящее время въ с. Алтыновкѣ Кролевецкаго уѣзда открыта библіотека имени Эльтекова.

Признаюсь, на меня эта трогательная заботливость учениковъ объ увѣковѣченіи памяти любимаго учителя произвела глубокое впечатлѣніе, и я тогда же рѣшилъ выяснить, гдѣ похороненъ Александръ Павловичъ и въ какомъ положеніи находится его могила.

Зная, что Александръ Павловичъ скончался въ Ялтѣ, я проѣздомъ остановился на нѣсколько дней, чтобы навести соотвѣтствующія справки. Духовенство двухъ ялтинскихъ церквей охотно пришло мнѣ на помощь, и мнѣ удалось найти могилу Александра

Павловича. За 9 лѣтъ могильная насыпь сильно осѣла; рѣшетки или ограды нѣтъ; простой дубовый некрасивой бурой окраски крестъ съ надписью: «Здѣсь покоится докторъ химіи профессоръ Александръ Павловичъ Эльтековъ». Вотъ что я нашелъ. Еще немного лѣтъ—и осядетъ совсѣмъ насыпь, повалится скромный крестъ, а могила даровитаго, выдающагося русскаго химика «заростетъ травою забвенія». Я не хочу этому вѣрить, не могу этого допустить, ибо заслуги Александра Павловича и крупны, и близки всѣмъ намъ. Я позволяю себѣ думать, что среди членовъ Русскаго Физико-Химическаго Общества найдутся почитатели Александра Павловича и что они, какъ и харьковцы и кіевляне, не откажутся участвовать въ собраніи суммы, необходимой для постановки болѣе солиднаго памятника и установки ограды.

Я пишу Вамъ, глубокоуважаемый Николай Николаевичъ, объ этомъ для того, чтобы Вы могли—если, разумѣется, найдете это удобнымъ—познакомить съ этимъ обстоятельствомъ Русское Физико-Химическое Общество. Съ чувствами глубочайшаго почтенія и искреней преданности остаюсь

И. Осиповъ.

Предложеніе проф. И. П. Осипова встрѣтило общее сочувствіе, и рѣшено было открыть подписку среди знакомыхъ и почитателей покойнаго А. П. Эльтекова на постановку ему надгробнаго памятника.

Гг. члены Отдѣленія, желающіе внести свою лепту, благоволятъ присылать жертвуемыя суммы казначею Отдѣленія Е. В. Бирону.

Въ библіотеку Отдѣленія за сентябрь мѣсяцъ поступили слѣдующія книги:

1. Густавсонъ, Г. Объ ускорителяхъ реакціи брома на триметилэтиленъ. С.-Петербургъ. 1903 г.

2. Густавсонъ, Г. О соединеніяхъ хлористаго алюминія, носящихъ характеръ ферментовъ. С.-Петербургъ. 1903 г.

3. Ипатьевъ, В. Курсъ органической химіи. С.-Петербургъ. 1903 г.

4. Кальнингъ, И. Комментарій къ пятому изданію россійской фармакопеи и описаніе лѣкарственныхъ средствъ, не вошедшихъ въ фармакопею. Выпускъ 4. Москва. 1903 г.

5. Оствальдъ, В. Катализъ. Переводъ съ нѣмецкаго Вл. Буткевича. Москва. 1903 г.

6. Оствальдъ, В. Основы теоретической химіи. Переводъ съ нѣмецкаго А. Генерозова. Москва. 1902 г.

*

7. Правила для библіотеки ученаго комитета министерства земледѣлія и государственныхъ имуществъ. С.-Петербургъ. 1898 г.

8. Сапожниковъ, А. Краткій курсъ взрывчатыхъ веществъ. С.-Петербургъ. 1903 г.

9. Списокъ книгъ, поступившихъ въ библіотеку Ново-Александрійскаго Института сельскаго хозяйства и лѣсоводства съ 1-го апрѣля 1898 г. по 1-е іюля 1899 г. Варшава. 1900 г.

10. Annalen des K. K. Naturhistorischen Hofmuseums. Bd. 12. 1, 2.

11. Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertrand fils de Grasse. Evreux. Serie 1. № 7. 1903.

12. Ipatiew, W. Zur Frage über die Zersetzung des Aethylalkohols in Gegenwart verschiedener Katalysatoren. Leipzig. 1903.

13. Ipatiew und Leontowitsch. Pyrogenetische Contactreactionen Organischer Verbindungen. Berlin. 1903.

14. Ipatiew und Ogonowsky. Ueber die Anlagerungen Haloidwasserstoffen an Aethylenkohlenwasserstoffe in essigsaurer Lösung. Berlin. 1903.

15. Ipatiew und Huhn. Pyrogenetische Contactreactionen organischer Verbindungen. Berlin. 1903.

16. Ipatiew, W. Pyrogenetische Contactreactionen organischer Verbindungen. Berlin. 1903.

17. Ipatiew, W. Pyrogenetische Contactreactionen organischer Verbindungen. Berlin. 1903.

18. Оглоблинъ, В. Химическое производство въ Россіи къ концу XIX столѣтія.

Въ этомъ засѣданіи сдѣланы слѣдующія сообщенія:

1) П. И. Шестаковъ сообщаетъ—«о дѣйствіи хлорноватистыхъ солей на мочевину и ея производныя». Разсматривая мочевину, какъ амидъ простѣйшей аминокарбоновой кислоты, докладчикъ приходитъ къ заключенію, что общепринятое простое выраженіе реакціи между мочевиной и хлорноватистыми (или бромноватистыми) солями представляетъ болѣе сложный процессъ, совершенно аналогичный извѣстной реакціи Гофмана—полученія аминовъ изъ соотвѣтствующихъ амидовъ. Она должна поэтому протекать съ образованіемъ гидразина по слѣдующему равенству:

$$NH_2—CO-NH_2 + NaOCl = CO_2 + NaCl + NH_2—NH_2$$

Образованіе-же азота здѣсь происходитъ не насчетъ окисленія мочевины, а насчетъ разложенія избыткомъ хлорноватистой соли предварительно образующагося гидразина.

Если водный растворъ мочевины въ присутствіи свободной щелочи смѣшать при температурѣ не свыше $+5°$ С. съ растворомъ хлорноватистокислаго натрія, затѣмъ смѣсь слегка подогрѣть, то образуется до 20% теоретическаго выхода гидразина. Если для предотвращенія разложенія образующагося гидразина вести реакцію въ присутствіи бензойнаго алдегида, то образуется бензалдазинъ и выходъ гидразина достигнетъ 70% теоретическаго.

Если смѣсь не нагрѣвать, а держать продолжительное время на холоду, то выпадетъ обильный кристаллическій (въ видѣ блестящихъ широкихъ листочковъ) осадокъ, который легко очищается фильтрованіемъ и промываніемъ крѣпкимъ спиртомъ и эфиромъ. Продуктъ этотъ очень легко растворяется въ водѣ, при чемъ постепенно разлагается съ образованіемъ бензалгидразина и бензалдазина. Кислотами онъ сразу разлагается съ выдѣленіемъ углекислоты и бензалдазина. Анализъ и свойства показываютъ, что продуктъ этотъ отвѣчаетъ формулѣ $C_6H_5CH{=}N{-}NHCO_2Na$ (бензалгидразинкарбоновая соль). Получена также соотвѣтствующая ей серебряная соль въ видѣ свѣтложелтаго порошка, быстро темнѣющаго на воздухѣ и разлагающагося со вспышкой при 93°. Вслѣдствіе непостоянства соль эта не получена въ совершенно чистомъ видѣ, но дѣйствіемъ на нее іодистаго этила полученъ продуктъ съ точкой плавленія 138° и по анализу соотвѣтствующій формулѣ $C_{10}H_{12}N_2O_2$. Онъ идентиченъ съ этиловымъ эфиромъ бензалгидразинкарбоновой кислоты, полученнымъ Тиле возстановленіемъ соотвѣтствующаго нитроуретана.

Принимая во вниманіе работы А. Гантцша о строеніи амидовъ, Хогеверфа и Фан-Дорпа и Гребе, касающіяся изслѣдованія реакціи Гофмана, а также образованіе, какъ промежуточнаго продукта, гидразинкарбоновой кислоты, принятая формула для реакціи мочевины и хлорноватистыхъ солей должна выражаться рядомъ слѣдующихъ послѣдовательныхъ превращеній:

$$\text{I. } NH_2{-}CO{-}NH_2 + NaOCl = NH_2{-}\underset{\substack{|\\ ONa}}{C}{=}NCl + H_2O$$

$$\text{II. } NH_2{-}\underset{\substack{|\\ ONa}}{C}{=}NCl = NH_2{-}N{=}\underset{\substack{|\\ ONa}}{C}{-}Cl$$

$$\text{III. } NH_2{-}N{=}\underset{\substack{|\\ ONa}}{C}{-}Cl + NaOH = NH_2{-}NHCOONa + NaCl$$

$$IV.\ NH_2—NHCOONa + H_2O = NH_2—NH_2 + NaHCO_3$$
$$V.\ NH_2—NH_2 + 2NaOCl = N_2 + 2H_2O + 2NaCl$$

Примѣняя эту реакцію къ производнымъ мочевины, должны получаться соотвѣтствующія производныя гидразина. Такъ, изъ бензоилмочевины полученъ бензоилгидразинъ.

Изслѣдованія въ этомъ направленіи продолжаются.

А. А. Яковкинъ сообщаетъ:

2) Отъ имени Н. С. Холина — «къ вопросу объ окисленіи индиготиндисульфокислоты марганцевой кислотой». Совершенно чистый индиготинъ (синтетическій или полученный изъ индиго) при сульфированіи и дальнѣйшемъ окисленіи марганцовокаліевой солью въ кисломъ растворѣ превращается въ изатиндисульфокислоту, причемъ всегда окислителя входитъ въ реакцію на 13°/$_0$ меньше противъ теоретическаго. Этотъ давно извѣстный фактъ до сихъ поръ не имѣетъ сколько-нибудь раціональнаго объясненія. Является предположеніе, не происходитъ-ли окисленіе индиготина при самомъ процессѣ сульфированія (совершаемаго обыкновенно при температурѣ около 100°). Но опыты, произведенные Н. С. Холинымъ въ лабораторіи Технологическаго института при самыхъ разнообразныхъ условіяхъ, показали, что окисленія индиготина и образованія сѣрнистой кислоты не наблюдается.

С. А. Толкачевъ сообщаетъ:

3) Отъ имени В. С. Зернова—«объ α-іодпропіоновой кислотѣ». При обработкѣ пропіоновой кислоты (1 мол.) въ растворѣ хлороформа (2 мол.) пятихлористымъ фосфоромъ ($1^1/_4$ мол.) и жидкимъ однохлористымъ іодомъ, приливая его по каплямъ до появленія іодной окраски, удается приготовить α-іодпропіоновую кислоту; непрореагировавшій хлорангидридъ отдѣляется промывкой продукта реакціи растворомъ соды. Кислота застываетъ въ эксикаторѣ въ игольчатые кристаллы съ т. плав. 44,5°—45,5° (изъ петролейнаго эфира) вопреки указаніямъ Вихельхауза, который описалъ ее, какъ некристаллизующееся масло. Приготовлены соли кислоты: литіевая $LiC_3H_4O_2J + H_2O$, магнезіальная $Mg(C_3H_4O_2J)_2 + 4^1/_2\ H_2O$, баріевая $Ba(C_3H_4O_2J)_2$ и мѣдная $Cu(C_3H_4O_2J)_2$.

4) Отъ имени Л. А. Чугаева—«о нѣкоторыхъ производныхъ ментилксантогеновой кислоты и о ментенахъ различнаго происхожденія».

5) Отъ имени М. И. Коновалова — «дѣйствіе азотной кислоты на циклическіе кетоны. Сообщеніе 1-е. Дѣйствіе азотной кис-

лоты на кетоны $C_{10}H_{16}O$ терпеноваго ряда». Изложенныя въ статьѣ данныя приводятъ къ слѣдующимъ заключеніямъ:

1. Кетоны $C_{10}H_{16}O$ (терпеноваго ряда) предѣльнаго характера—камфора и фенхонъ—реагируютъ со слабой азотной кислотой сравнительно трудно. Присутствіе группы $CH.CH_3$ облегчаетъ дѣйствіе азотной кислоты (фенхонъ реагируетъ легче, чѣмъ камфора).

2. Кетоны непредѣльнаго характера $C_{10}H_{16}O$ (терпеноваго ряда) очень легко реагируютъ со слабой азотной кислотой; пулегонъ даетъ присоединенія по мѣсту двойной связи.

3. Слабая азотная кислота въ описанныхъ условіяхъ не изомеризуетъ циклическихъ кетоновъ.

4. Въ общемъ—циклическіе кетоны относятся къ слабой азотной кислотѣ такъ же, какъ и углеводороды.

6) Отъ имени А. Душечкина—«о полученіи клѣтчатки (Rohfaser) изъ растительныхъ волоконъ, содержащихъ лигнинъ, при помощи перекиси натрія». Выше названный реактивъ былъ примѣненъ не одинъ, а въ смѣси съ $MgSO_4$, какъ это предлагалось для бѣленія тканей. Дѣйствіе его было пока изучено на: 1) сульфитной целлюлозѣ, полученной изъ еловой массы и содержавшей замѣтное количество лигнина, затѣмъ 2) на джутовой полумассѣ и въ 3) на сыромъ джутѣ изъ джутоваго мѣшка.

Въ первомъ случаѣ клѣтчатка вносилась въ смѣсь перекиси натрія и сѣрнокислой магнезіи, при чемъ на одну часть вещества было взято 2 части перекиси и 6 частей $MgSO_4$. Дѣйствіе перекиси натрія сводилось на дѣйствіе перекиси магнія; такимъ образомъ умѣрялось выдѣленіе кислорода, и достигалась равномѣрность дѣйствія.

Нагрѣваніемъ отчасти на вод. банѣ (въ продолженіе $1^1/_4$ часа), отчасти на огнѣ, черезъ $1^1/_2$ часа удалось избавиться отъ лигнина, что провѣрялось при помощи раствора флороглюцина (не было краснаго окрашиванія). Выходъ клѣтчатки (Rohfaser) былъ выше, чѣмъ при дѣйствіи другихъ раньше предложенныхъ реактивовъ. Такъ по способу Шульца (смѣсь HNO_3 и $KClO_3$) и притомъ въ продолженіе 12 дней получалось клѣтчатки отъ $92^0/_0$—$93^0/_0$; по Гофмейстеру (смѣсь HCl и $KClO_3$) — $95^0/_0$—$96^0/_0$ (продолжительность дѣйствія 20 часовъ); при примѣненіи-же перекиси магнія $96^0/_0$—$97^0/_0$.

Довольно благопріятные результаты были получены и съ джутомъ; но тамъ въ виду бо̀льшаго содержанія лигнина пришлось методъ видоизмѣнить. Вещество сначала кипятилось съ $1^0/_0$ $NaOH$ въ продолженіе $^1/_2$ часа; затѣмъ было подвергнуто дѣйствію реактива въ той-же формѣ, какъ и прежде, но обработку пришлось производить

трижды и только послѣ 6-часового нагрѣванія (3 часа на водяной банѣ и 3 часа кипяченія на огнѣ) была получена чистая клѣтчатка (Rohfaser). Выходъ и здѣсь выше, чѣмъ при обработкѣ другими реактивами. Напр., по способу Гофмейстера изъ джутовой полумассы я получалъ 66%—67%; здѣсь-же 78%—80%—числа близкія къ даннымъ Кросса и Бивана.

Работа еще не кончена и обработкѣ будутъ подвергнуты также и другія вещества. Для той цѣли, съ которой она была предпринята—найти несложный и сравнительно скорый способъ опредѣленія клѣтчатки, дабы имѣть возможность контролировать выходъ при бумажномъ производствѣ, предложенный методъ, мнѣ кажется, будетъ имѣть значеніе, особенно при опредѣленіи небольшихъ количествъ лигнина, гдѣ другіе способы могутъ оказаться слишкомъ энергичными.

7) Полученъ 107-й протоколъ Отдѣленія Химіи Императорскаго Общества Любителей Естествознанія, Антропологіи и Этнографіи. Протоколъ содержитъ сообщенія: А. Н. Реформатскаго, А. М. Касаткина и И. А. Цѣликова.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

336. Изслѣдованіе реакціи присоединенія хлорноватистой кислоты къ алленовымъ углеводородамъ.

Ф. В. Смирнова.

(*Статья первая*).

Хлорноватистая кислота, присоединяясь къ непредѣльнымъ углеводородамъ, даетъ продукты, которыми во многихъ случаяхъ характеризовалось строеніе взятыхъ въ реакцію углеводородовъ.

Особенно важное значеніе имѣетъ эта реакція при опредѣленіи строенія отдѣльныхъ классовъ непредѣльныхъ углеводородовъ ряда C_nH_{2n-2}.

По изслѣдованіямъ проф. Пржибытка [1]) и проф. Реформатскаго [2]), при дѣйствіи HClO на принадлежащій къ этому ряду классъ диэтиленовыхъ углеводородовъ продуктами реакціи являются дихлоргид-

[1]) Объ органическихъ двуокисяхъ. Дисс. Спб. *1887*.

[2]) Ж. Р. Х. О. 21, 320.

рины эритритовъ, образованіе которыхъ при реакціи и можетъ служить доказательствомъ существованія въ частицахъ этихъ непредѣльныхъ углеводородовъ двухъ этиленовыхъ связей.

Присоединяя HClO къ изопрену, Мокіевскій [1]) также получилъ дихлоргидринъ эритрита.

Реакція присоединенія HClO къ непредѣльнымъ углеводородамъ другихъ классовъ ряда C_nH_{2n-2} была изслѣдована проф. Фаворскимъ и въ его лабораторіи Витторфомъ и Поповицкимъ.

Двузамѣщенные ацетилены, по изслѣдованію Фаворскаго [2]), при дѣйствіи HClO даютъ несимметричные α-дихлоркетоны, и реакція здѣсь можетъ быть выражена уравненіемъ:

$$R{-}C{\equiv}C{-}V+2HClO=R{-}CO{-}CCl_2{-}V+H_2O$$

Работою Витторфа [3]) было доказано, что къ однозамѣщеннымъ ацетиленамъ HClO присоединяется по уравненію:

$$R{-}C{\equiv}CH+2HClO=R{-}CO{-}CHCl_2+H_2O$$

Наконецъ, настоящая работа, произведенная также по предложенію проф. Фаворскаго и въ его лабораторіи, касается изслѣдованія присоединенія HClO къ углеводородамъ класса аллена. Еще раньше Поповицкимъ [4]) было опредѣлено, что при присоединеніи HClO къ аллену однимъ изъ продуктовъ реакціи является симметричный дихлорацетонъ, и на мою долю оставалось изслѣдовать другіе продукты реакціи HClO на алленъ и на несимметричный диметилалленъ, такъ какъ для изслѣдованія были взяты только эти два наиболѣе доступные углеводорода класса аллена.

Какъ будетъ выяснено въ экспериментальной части работы, изслѣдованіе приводитъ къ выводу, что главными, наиболѣе характерными продуктами присоединенія HClO къ алленамъ являются хлоркетоспирты, которые, давая уксусные эфиры, легко отдѣлимые отъ смѣси другихъ продуктовъ, и показывая вмѣстѣ съ тѣмъ реакціи, свойственныя кетонамъ и охлореннымъ кетонамъ, какъ напр., образованіе озазоновъ при дѣйствіи фенилгидразина, могутъ вполнѣ служить для характеристики взятаго въ реакцію съ HClO непредѣльнаго углеводорода. Это главное направленіе реакціи можетъ быть выражено слѣдующими уравненіями:

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 30, 889.

[2]) «Изслѣдованіе изомерныхъ превращеній...» Дисс. Спб. *1895*.

[3]) Ж. Р. Х. О. 32, 109.

[4]) Диссертація Фаворскаго. Спб. *1895* стр. III.

$$1)\quad \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + 2HClO = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + HCl;$$

$$2)\quad \begin{matrix} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \| \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + HCl = \begin{matrix} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ COH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + 2HClO$$

Образованіе при диметилалленѣ преимущественно третичнаго хлоркетоспирта, а не первичнаго съ формулой строенія $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}{>}CCl{-}CO{-}CH_2OH$, хотя и подтверждается нѣкоторыми данными изслѣдованія, не можетъ считаться пока вполнѣ доказаннымъ, и работа въ этомъ направленіи будетъ продолжена.

Но реакція присоединенія HClO къ алленамъ не ограничивается образованіемъ хлоркетоспиртовъ, и какъ при алленѣ, такъ и при диметилалленѣ въ результатѣ ея получаются весьма сложныя смѣси различныхъ продуктовъ. Приведенныя ниже данныя изслѣдованія даютъ основанія думать, что присоединеніе 2 частицъ HClO къ алленамъ идетъ по всѣмъ тѣмъ направленіямъ, которыя предвидятся теоретическими представленіями, хотя изъ трехъ возможныхъ по теоріи продуктовъ реакціи 2 ч. HClO съ алленомъ удалось пока вполнѣ опредѣлить только два, а именно:

$$1)\ CH_2OH{-}CO{-}CH_2Cl$$

и

$$2)\ CH_2Cl{-}CO{-}CH_2Cl.$$

Изъ четырехъ возможныхъ при присоединеніи 2 ч. HClO къ несимметричному диметилаллену продуктовъ реакціи также удалось пока вполнѣ установить только два:

$$1)\ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}{>}COH{-}CO{-}CH_2Cl$$

и

$$2)\ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}{>}COH{-}CCl_2{-}CH_2OH.$$

Относительно же образованія двухъ другихъ возможныхъ по теоріи продуктовъ реакціи, а именно:

$$1)\ {CH_3 \atop CH_3}{>}CCl{-}CO{-}CH_2OH$$

и

$$2)\ {CH_3 \atop CH_3}{>}CCl{-}CO{-}CH_2Cl,$$

въ экспериментальной части работы могутъ быть приведены пока данныя, говорящія за вѣроятность образованія при реакціи только послѣдняго продукта.

При осторожномъ веденіи реакціи присоединенія HClO къ аллену удалось выдѣлить продуктъ присоединенія къ нему 1 ч. HClO, именно—α-хлораллиловый спиртъ, образованіе котораго позволяетъ выразить слѣдующими уравненіями главное направленіе реакціи:

$$1)\ \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{array} + HClO = \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

$$2)\ \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ CH_2OH \end{array} + HClO = \begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ C{<}{OH \atop Cl} \\ | \\ CH_2OH \end{array} = \begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2OH \end{array} + HCl$$

Послѣднее уравненіе было провѣрено отдѣльнымъ опытомъ присоединенія HClO къ приготовленному по Анри [1]) α-хлораллиловому спирту, при чемъ главнымъ продуктомъ реакціи былъ полученъ охлоренный ацетилкарбинолъ, который является также главнымъ продуктомъ при присоединеніи 2 ч. HClO къ аллену.

Образованіе при присоединеніи 1 ч. HClO къ аллену α-хлораллиловаго спирта, которымъ выражается главное направленіе реакціи, даетъ матеріалъ для составленія правила распредѣленія Cl и OH хлорноватистой кислоты между различными углеродами взятаго въ реакцію углеводорода. Проф. Марковниковъ [3]) высказалъ впервые правило, что при соединеніи HClO съ этиленовыми углеводородами гидроксилъ присоединяется преимущественно къ наименѣе гидрогенизированному атому углерода. Проф. Красускій [3]) вполнѣ подтвердилъ это правило, устранивъ тѣ противорѣчія, которыя встрѣчались въ литературѣ по этому вопросу. Наконецъ, Витторфъ [4]) распро-

---

[1]) Compt. Rend. 95, 849.

[2]) Ж. Р. Х. О. 8, 25.

[3]) Ж. Р. Х. О. 33, 1.

[4]) Ж. Р. Х. О. 32, 109.

странилъ правило Марковникова на порядокъ присоединенія HClO къ однозамѣщеннымъ ацетиленамъ, гдѣ гидроксилы также присоединяются преимущественно къ наименѣе гидрогенизированному атому углерода.

Какъ указано выше, при реакціи 1 ч. HClO съ алленомъ къ наименѣе гидрогенизированному атому углерода присоединяется преимущественно не гидроксилъ, а хлоръ, слѣдствіемъ чего является образованіе α-хлораллиловаго спирта, который и даетъ со второй ч. HClO главный продуктъ реакціи при алленѣ — охлоренный ацетилкарбинолъ.

Такимъ образомъ правило Марковникова является неприложимымъ къ порядку присоединенія HClO къ алленамъ.

Образованіе при дѣйствіи HClO на алленъ и диметилалленъ частью трудно раздѣлимыхъ, частью легко разлагающихся продуктовъ, и осложненіе реакціи выдѣленіемъ HCl и H_2O изъ продуктовъ присоединенія 2 ч. HClO обусловливаютъ не только значительное затрудненіе при опредѣленіи количественнаго выхода отдѣльныхъ продуктовъ, но и затрудненіе при вычисленіи общей суммы органическихъ продуктовъ, на полученіе которой можно было разсчитывать при реакціи опредѣленнаго количества углеводорода съ опредѣленнымъ количествомъ кислоты.

Несмотря на сложность реакціи, выходы главныхъ продуктовъ опредѣлены ниже въ процентахъ, хотя опредѣленія не всегда основывались на одномъ прямомъ взвѣшиваніи, а и на болѣе или менѣе вѣроятныхъ соображеніяхъ. Поэтому для сужденія о правильности сдѣланныхъ далѣе вычисленій необходимо привести подробное описаніе наиболѣе чисто проведенныхъ опытовъ, къ чему мы теперь и перейдемъ.

Дѣйствіе хлорноватистой кислоты на алленъ.

Алленъ приготовлялся согласно указаніямъ Густавсона и Демьянова [1]) съ тѣмъ только различіемъ, что исходнымъ продуктомъ служилъ не трибромгидринъ, а трихлоргидринъ, полученный при дѣйствіи пятихлористаго фосфора на дихлоргидринъ, выписанный отъ Кальбаума. Изъ трихлоргидрина дѣйствіемъ ѣдкаго натра, при чемъ реакція протекаетъ менѣе бурно, при болѣе низкой температурѣ и съ меньшимъ осмоленіемъ продуктовъ ея, чѣмъ при дѣйствіи ѣдкаго кали, былъ полученъ непредѣльный хлорюръ $CH_2{=}CCl{-}CH_2Cl$, замѣнявшій при приготовленіи аллена соотвѣтственный бромюръ въ

[1]) Ж. Р. Х. О. 20, 615.

реакціи Густавсона и Демьянова. Замѣна бромистыхъ исходныхъ продуктовъ хлористыми и замѣна ѣдкаго кали ѣдкимъ натромъ при отнятіи частицы галоидоводорода отъ тригалоидогидрина значительно повышала выходъ аллена.

Приготовленіе HClO производилось по указаніямъ Фаворскаго [1]) и Красускаго [2]), при чемъ взбалтываніе окиси ртути съ входящимъ въ склянку хлоромъ производилось механической мѣшалкой, что значительно облегчало эту операцію и позволяло получать болѣе крѣпкую кислоту съ очень небольшимъ содержаніемъ свободнаго хлора.

Присоединеніе HClO къ аллену производилось въ склянкѣ вмѣстимостью около 3 литровъ съ пробкой, въ которую были вставлены: 1) воронка съ краномъ для приливанія HClO; 2) короткая стеклянная трубка, соединенная каучукомъ съ газометромъ, для наполненія склянки алленомъ, какъ до, такъ и во время опыта; 3) стеклянная трубка, доходившая до дна склянки, закрытая во время реакціи и служившая сифономъ для удаленія изъ склянки накопившагося въ ней раствора продуктовъ реакціи.

Склянка по наполненіи ея алленомъ помѣщалась въ ванну со снѣговой водой и черезъ воронку съ краномъ въ нее вливалось по 10—20 к. см. охлажденнаго снѣгомъ 1% раствора HClO [3]); послѣ сильнаго встряхиванія склянки открывался кранъ газометра для пополненія въ ней прореагировавшаго аллена, и затѣмъ вновь приливалась HClO.

Когда количество раствора продуктовъ реакціи доходило до ¾ литра, то жидкость выливалась изъ склянки черезъ длинную трубку въ то время, какъ алленъ подъ давленіемъ поступалъ въ склянку изъ газометра.

Въ склянку вновь приливалась малыми порціями HClO, и такимъ образомъ встряхивая и охлаждая склянку, наполняя ее все время углеводородомъ взамѣнъ прореагировавшаго и сливая растворъ продуктовъ реакціи, послѣдняя производилась до тѣхъ поръ, пока весь заготовленный алленъ не прореагировалъ съ HClO. Вытекавшій изъ склянки растворъ продуктовъ реакціи былъ совершенно прозраченъ и рѣзко пахнулъ алленомъ, что указывало на избытокъ аллена при веденіи реакціи.

---

1) «Изслѣд. изомерн. превращ. и пр.» Дисс. Спб. *1895*, стр. 4.

2) «Изслѣд. изомерн. превращ. и пр.» Дисс. Спб. *1902*, стр. 29.

3) Приготовляемый крѣпкій растворъ HClO разбавлялся не водой, а по совѣту проф. Яковкина насыщеннымъ растворомъ Na_2SO_4 для уменьшенія дѣйствія образующейся при реакціи HCl на HClO и на продукты реакціи.

Всего при главномъ опытѣ въ указанныхъ выше условіяхъ къ 15 литрамъ (около 27 гр.) аллена было присоединено 55 гр. HClO ($5^1/_2$ л. $1^0/_0$ раствора HClO).

Считая, что къ 1 ч. аллена (ч. в.=40) присоединяются 2 ч. HClO (ч. в.=105), слѣдовало на 27 гр. углеводорода израсходовать по теоріи около 70 гр. HClO, но реакція велась при значительномъ избыткѣ аллена, чѣмъ объясняется меньшее противъ разсчета количество израсходованной въ опытѣ хлорноватистой кислоты. Какъ показываютъ данныя опыта, приводимыя ниже, можно думать, что около 3 гр. HClO пошло на образованіе непредѣльныхъ продуктовъ [α-хлораллиловый спиртъ], причемъ 1 ч. HClO присоединялась къ 1 ч. аллена (всего около 2 гр.).

Остальные 52 гр. HClO, считая 2 ч. кислоты на 1 ч. углеводорода, могли присоединиться къ 20 гр. аллена, откуда слѣдуетъ, что всего только 22 гр. аллена вступили въ реакцію съ 55 гр. израсходованной при опытѣ HClO. Такимъ образомъ общее количество продуктовъ не могло быть болѣе 77 гр., но сюда входятъ и HCl, и H_2O, выдѣлившіяся при реакціи изъ продуктовъ присоединенія 2 ч. HClO, чѣмъ обусловливается значительное уменьшеніе количества получаемыхъ органическихъ продуктовъ, какъ это видно изъ слѣдующихъ данныхъ.

Изъ $5^1/_2$ л. воднаго раствора [1]) продукты реакціи извлекались 12 литрами эфира. По отгонкѣ высушеннаго плавленной глауберовой солью эфира, оказалось, что вѣсъ продуктовъ, вытянутыхъ эфиромъ, равнялся 30 гр.

Послѣ вытяжки эфиромъ въ водномъ растворѣ оставалось вещество, которое весьма трудно извлекалось эфиромъ. Поэтому $5^1/_2$ л. воднаго раствора были сгущены подъ уменьшеннымъ давленіемъ (12—15 мм.) до $^1/_4$ литра, при чемъ отгонка воды производилась съ осторожностью на водяной банѣ при температурѣ не выше 50°, такъ какъ при нагрѣваніи до 70°—80° растворъ уже замѣтно желтѣлъ.

Изъ сгущеннаго до $^1/_4$ л. воднаго раствора была сдѣлана вытяжка 2 л. эфира.

Послѣ высушиванія плавленной глауберовой солью вытяжка была сгущена до $^1/_4$ л., откуда, по испареніи эфира въ эксикаторѣ, было получено кристаллическое вещество, которое, послѣ перекристаллизаціи изъ спирта и очищенія отъ небольшого количества желтоватой густой жидкости, имѣло видъ чистаго сахара и вѣсило 20 гр.

---

[1]) Растворъ былъ насыщенъ глауберовой солью еще до реакціи. См. стр. 859.

Сгущенный до $^1/_4$ л. водный растворъ вновь сгущался прибавленіемъ плавленной глауберовой соли, и вновь повторно подвергался извлеченію эфиромъ, при чемъ послѣднія операціи производились до тѣхъ поръ, пока вся вода не была поглощена глауберовой солью, и пока всѣ продукты, находившіеся въ водномъ растворѣ, не перешли въ эфиръ. Въ результатѣ было получено еще 3,5 гр. кристалловъ съ значительной примѣсью сиропообразной, желтоватой жидкости.

Такимъ образомъ количество всѣхъ продуктовъ, полученныхъ при реакціи 22 гр. аллена + 55 гр. HClO, опредѣляется слѣдующими цифрами:

1) Изъ $5^1/_2$ л. воднаго раствора было вытянуто 12 л. эфира . . . . 30 гр.
2) Переведено въ эфиръ послѣ сгущенія и полнаго поглощенія воды глауберовой солью:

a) Кристалловъ. . . . . 22 »
b) Густой жидкости около . . . . 2 »

Всего . . . . 54 гр.

Кромѣ того реакціями съ фенилгидразиномъ и гидроксиламиномъ обнаруживалось, что не менѣе нѣсколькихъ граммовъ продуктовъ перелетѣло съ водой при отгонкѣ ея подъ уменьшеннымъ давленіемъ.

Наконецъ, считая потерю при сушкѣ эфира и другихъ операціяхъ въ нѣсколько граммовъ, можно принять, что количество всѣхъ продуктовъ реакціи было равно приблизительно 60 гр.

Раздѣленіе продуктовъ реакціи и опредѣленіе ихъ природы и выхода.

30 гр. продуктовъ, вытянутыхъ эфиромъ изъ воднаго раствора до сгущенія его, были перегнаны при 10 мм. давл. Перегонка началась около 40° и до 50° жидкость въ баллонѣ оставалась чуть желтоватой, но когда температура водяной бани достигла 80°, въ баллонѣ наступило бурное разложеніе жидкости съ значительнымъ выдѣленіемъ хлористаго водорода.

Несмотря на охлажденіе баллона, выдѣленіе HCl и осмоленіе жидкости продолжалось около 5 минутъ.

По окончаніи выдѣленія HCl перегонка жидкости, принявшей почти черный цвѣтъ, была возобновлена, и въ результатѣ были получены слѣдующія фракціи:

1-я	темп. к. 40°—55°	вѣсъ	10 гр.
2-я	» » 55°—60°	»	8 »
3-я	» » 60°—80°	»	3 »
Осталось въ баллонѣ почти черной смолы			5 »
		Всего . . .	26 гр.

Такимъ образомъ изъ 30 гр. послѣ перегонки было получено только 26 гр., слѣдовательно, можно считать, что во время разложенія жидкости улетѣло около 4 гр.

Фракціи этой перегонки были перегнаны нѣсколько разъ подъ обыкновеннымъ давленіемъ, при чемъ были вновь раздѣлены на слѣдующія фракціи:

1-я фракція	т. к. 100°—125°	вѣсъ 2 гр.
2-я »	» » 125°—140°	» 4 »
3-я »	т. пл. 42,5°, т. к. 172°	вѣсъ 11 гр.

Около 3 гр. вещества осмолилось при послѣднихъ перегонкахъ.

Изслѣдованіе третьей фракціи.

Кристаллическое вещество съ т. пл. 42,5° и съ т. к. 172° обладало ѣдкимъ, вызывающимъ слезы, запахомъ и давало соединеніе съ кислымъ сѣрнистокислымъ натріемъ, изъ котораго при разложеніи содой вновь можно было выдѣлить кристаллы съ т. пл. 42,5°.

Опредѣленіе хлора.

0,3300 гр. вещества дали 0,7428 гр. AgCl, откуда содержаніе Cl 55,69%. Для формулы $CH_2Cl—CO—CH_2Cl$ вычисляется 55,90% Cl.

Органическій анализъ.

I. 0,2437 гр. вещества дали 0,2520 гр. CO_2 и 0,0713 гр. H_2O.
II. 0,2947 » » » 0,3036 » CO_2 и 0,0820 » »

Отсюда найдено:

	C	H
I	28,20%	3,25%
II	28,10%	3,11%

Для формулы $CH_2Cl—CO—CH_2Cl$ слѣдуетъ

C	H
28,35%	3,15%

Такимъ образомъ, какъ свойства вещества, такъ и анализы его не оставляютъ сомнѣнія, что это есть симметричный дихлорацетонъ, образованіе котораго изъ аллена можетъ быть выражено слѣдующимъ уравненіемъ:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} (13,3\ гр.) + 2HClO (10,4\ гр.) = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} (12\ гр.) + H_2O\ (1,7\ гр.)$$

Изслѣдованіе первой фракціи.

Фракція съ т. к. 100°—125° представляла безцвѣтную жидкость съ острымъ, вызывающимъ слезы, запахомъ. Анализы показывали процентъ хлора нѣсколько большій, чѣмъ слѣдуетъ для соединенія

1 ч. аллена съ 1 ч. $HClO$, и при небольшомъ количествѣ фракціи не удалось выдѣлить изъ нея чистое вещество.

Поэтому, по раствореніи всей фракціи въ водѣ, къ ней былъ прилитъ въ избыткѣ растворъ $NH_2OH.HCl+Na_2CO_3$. Черезъ сутки эфиромъ было вытянуто около 1 гр. кристаллическаго вещества. Послѣ нѣсколькихъ перекристаллизацій изъ воды и спирта, были получены бѣлые кристаллы, хотя отъ незначительныхъ слѣдовъ желтизны не удалось вполнѣ очистить ихъ. Кристаллы плавились при 151°, при чемъ замѣчалось нѣкоторое осмоленіе ихъ; послѣ же нѣсколькихъ повторныхъ плавленій вещество разлагалось.

Опредѣленіе азота.

0,1930 гр. вещества дали 0,0523 гр. N, что составляетъ 27,2% N, вмѣсто вычисленныхъ 27,45% N для формулы: $CH_3—C(NOH)—CH(NOH)$.

Органическій анализъ:

0,1544 гр. вещества дали 0,1975 гр. CO_2 и 0,0914 гр. H_2O, отсюда найдено: C 34,7% и H 6,5%.

Для формулы $CH_3—C(NOH)—CH(NOH)$ слѣдуетъ C 35,3% и H 5,9%.

Всѣ результаты анализовъ позволяютъ сдѣлать заключеніе, что кристаллы съ т. пл. 151° представляютъ собой метилгліоксимъ съ какою то незначительной, но трудно отдѣлимой примѣсью. На послѣднее обстоятельство указываетъ и болѣе низкая т. пл. кристалловъ сравнительно съ той, которая указывается въ литературѣ, а именно 153°.

Метилгліоксимъ могъ образоваться изъ монохлорацетона, который въ свою очередь могъ явиться, какъ продуктъ реакціи аллена съ 1 ч. $HClO$ по слѣдующему уравненію:

$$\begin{array}{lcccl} CH_2 & & CH_2Cl & & CH_2Cl \\ \| & & | & & | \\ C & + HClO = & C—OH & = & CO \\ \| & & \| & & | \\ CH_2 & & CH_2 & & CH_2OH \end{array}$$

Хотя, какъ т. к. 1-й фракціи, такъ и процентное содержаніе въ ней хлора не противорѣчатъ возможности нахожденія въ ней болѣе или менѣе значительнаго количества монохлорацетона, но приводимые ниже факты дѣлаютъ болѣе вѣроятнымъ предположеніе, что метилгліоксимъ образуется здѣсь не изъ монохлорацетона, а изъ продуктовъ разложенія хлорацетилкарбинола, который, какъ будетъ показано ниже, является главнымъ продуктомъ реакціи $HClO$ съ алленомъ и разлагается при температурѣ 74° съ выдѣленіемъ хлористаго водорода, при чемъ продукты его разложенія даютъ съ

гидроксиламиномъ—метилгліоксимъ. Послѣдніе продукты, весьма вѣроятно, образовались и перешли въ первую фракцію при упомянутомъ разложеніи съ выдѣленіемъ HCl, наступившемъ въ баллонѣ при температурѣ около 70° при перегонкѣ продуктовъ, вытянутыхъ эфиромъ изъ несгущеннаго воднаго раствора.

Изслѣдованіе второй фракціи.

Обезцвѣчиваніе брома и раствора перманганата указывало на присутствіе въ фракціи съ т. к. 125°—140° непредѣльнаго соединенія. Для отдѣленія примѣси кетоновъ фракція была взболтана съ кислымъ сѣрнистокислымъ натріемъ, и продукты, не вступившіе съ нимъ въ реакцію, были вытянуты эфиромъ.

Изъ эфирной вытяжки была получена жидкость съ слабымъ ароматическимъ запахомъ и съ т. к. 133°—138°.

Опредѣленіе хлора и органическій анализъ дали слѣдующіе результаты:

	Cl	C	H
Найдено: I	38,54%	37,54%	5,84%
II	—	37,95 »	5,48 »
Вычислено для формулы $CH_2:CCl.CH_2OH$	38,37 »	38,92 »	5,41 »

Приведенныя выше свойства: непредѣльность, близкая т. к. (α-хлораллиловый спиртъ кипитъ при 136°) и близкія данныя анализа давали основанія предположить, что жидкость съ т. к. 133°—138°, составлявшая главную часть второй фракціи, есть не вполнѣ чистый α-хлораллиловый спиртъ, который могъ образоваться при присоединеніи къ аллену 1 ч. $HClO$ по слѣдующему уравненію:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + HClO = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

Высказанное предположеніе о строеніи вещества съ т. к. 133°—138° вполнѣ подтверждается слѣдующими опытами:

1) Если вторую фракцію перегонять съ крѣпкимъ растворомъ KOH, то амміачный растворъ полухлористой мѣди даетъ въ отгонѣ осадокъ въ видѣ желто-зеленаго порошка, взрывающаго при нагрѣваніи на шпателѣ, т. е. получается соединеніе, характерное для пропаргиловаго спирта, который при указанныхъ условіяхъ, по изслѣдованію Анри, и образуется изъ α-хлораллиловаго спирта.

2) Жидкость съ т. к. 133°—138°, выдѣленная изъ 2 фракціи, не возстановляетъ жидкость Фелинга и не даетъ осадка съ фенил-

гидразиномъ, но если къ ней прилить HClO до появленія окрашиванія іодо-крахмальной бумаги, то получаемый растворъ продуктовъ возстановляетъ жидкость Фелинга при обыкновенной температурѣ и даетъ осадокъ съ фенилгидразиномъ. Эти опыты вполнѣ доказываютъ образованіе α-хлораллиловаго спирта при реакціи HClO съ алленомъ и устанавливаютъ связь между тѣмъ и другимъ продуктомъ той же реакціи, происходящимъ при присоединеніи къ аллену 2 ч. HClO. Къ опредѣленію природы послѣдняго продукта мы теперь и перейдемъ.

Изслѣдованіе продуктовъ реакціи, извлеченныхъ эфиромъ изъ сгущеннаго воднаго раствора.

Какъ было уже сказано, послѣ сгущенія при 12—15 мм. $5^1/_2$ литр. воднаго раствора до $^1/_4$ литра, и затѣмъ послѣ поглощенія всей воды плавленной глауберовой солью, въ эфиръ были переведены всѣ продукты реакціи, трудно извлекаемые изъ разведеннаго воднаго раствора.

Кристаллическое вещество, полученное въ количествѣ 22 гр., составляло главную часть этихъ продуктовъ.

Кристаллы, отжатые отъ примѣси небольшого количества густой жидкости и перекристаллизованные изъ спирта, имѣли видъ сахара и плавились при 74°, при чемъ тотчасъ разлагались съ выдѣленіемъ HCl и образованіемъ черной смолы.

Анализы кристалловъ черезъ 2 часа послѣ полученія ихъ дали слѣдующіе результаты.

Опредѣленіе хлора:

1) 0,2752 гр. вещества дали 0,3630 гр. AgCl
2) 0,2302 » » » 0,3050 » »

Органическій анализъ:

1) 0,3118 гр. вещества дали 0,3782 гр. CO_2 и 0,1356 гр. H_2O
2) 0,1810 » » » 0,2205 » » » 0,0796 » »

Отсюда получаемъ:

	Найдено: I	Найдено: II	Вычислено для формулы $C_3H_5O_2Cl$:
Cl	32,63%	32,76%	32,72%
C	33,С8 »	33,22 »	33,18 »
H	4,83 »	4,88 »	4,61 »

Кромѣ данныхъ анализовъ, слѣдующія реакціи не оставляютъ сомнѣнія, что кристаллы съ т. пл. 74° имѣютъ формулу строенія $CH_2Cl—CO—CH_2OH$.

*

1) Кристаллы возстановляютъ фелингову жидкость при комнатной температурѣ.

2) Даютъ кристаллическое соединеніе съ кислымъ сѣрнистокислымъ натріемъ.

3) Водные растворы кристалловъ даютъ кристаллическій осадокъ съ фенилгидразиномъ, но полученные золотистые кристаллы, не содержавшіе хлора, не удалось очистить отъ значительной примѣси смолы, съ которой они осаждаются изъ водныхъ растворовъ, и потому анализы не были произведены.

4) При нагрѣваніи съ уксуснымъ ангидридомъ при 60°—70° въ теченіе 30 часовъ былъ полученъ уксусный эфиръ, съ т. к. 108°—109° при давл. 12 мм., застывавшій въ кристаллическую массу при охлажденіи снѣгомъ и плавившійся вновь при температурѣ около 10°.

Полученный уксусный эфиръ давалъ также соединеніе съ кислымъ сѣрнистокислымъ натріемъ.

Анализы эфира дали слѣдующіе результаты:

	Найдено: I	II	Вычислено для формулы $CH_2Cl.CO.CH_2OOC.CH_3$
Cl	23,81%	—	23,58%
C	39,63 »	39,79%	39,86 »
H	4,72 »	4,93 »	4,65 »

Наконецъ, строеніе эфира было вполнѣ установлено опытомъ присоединенія HClO къ уксусному эфиру α-хлораллиловаго спирта, приготовленнаго по Анри [1]), при чемъ ходъ реакціи можетъ быть выраженъ слѣдующимъ уравненіемъ:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ CH_2OOC.CH_3 \end{matrix} + HClO = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown Cl \end{matrix} \\ | \\ CH_2OOC.CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2OOC.CH_3 \end{matrix} + HCl$$

Опытъ показалъ, что главнымъ продуктомъ реакціи дѣйствительно является эфиръ, идентичный съ уксуснымъ эфиромъ, полученнымъ изъ кристалловъ съ т. пл. 74°.

Приведенныя реакціи и результаты анализовъ вполнѣ опредѣляютъ строеніе кристаллическаго вещества съ т. пл. 74°, какъ хлорацетилкарбинола, который является главнымъ продуктомъ реакціи HClO съ алленомъ.

---

[1]) Compt. Rend. 95, 849.

Образованіе его при реакціи можетъ быть выражено слѣдующими двумя уравненіями:

$$1)\ \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{array} + HClO = \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ CH_2OH \end{array};$$

$$2)\ \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ CH_2OH \end{array} + HClO = \begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ C\langle^{OH}_{Cl} \\ | \\ CH_2OH \end{array} = \begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2OH \end{array} + HCl$$

Полученіе при опытѣ α-хлораллиловаго спирта, какъ это было указано на стр. 857, служитъ доказательствомъ, что реакція дѣйствительно проходитъ тѣ двѣ фазы, которыя выражены предыдущими уравненіями. Наконецъ, произведенный опытъ присоединенія HClO къ α-хлораллиловому спирту показалъ, что главнымъ продуктомъ реакціи (болѣе 50%) является и здѣсь тотъ же охлоренный ацетилкарбинолъ, который получается въ результатѣ присоединенія 2 ч. HClO къ аллену.

Нѣкоторыя свойства полученнаго охлореннаго ацетилкарбинола представляютъ такія интересныя особенности, которыя заслуживаютъ болѣе подробнаго описанія.

Какъ упомянуто выше, кристаллы его плавятся при 74°, причемъ разлагаются съ выдѣленіемъ HCl, т. е. температура плавленія есть въ то же время температура разложенія вещества.

Но при 74° плавятся только свѣжеприготовленные кристаллы; если же оставить кристаллы на часовомъ стеклѣ въ эксикаторѣ съ H_2SO_4, то уже черезъ однѣ сутки температура плавленія и разложенія ихъ понижается до 68°—69°, хотя во внѣшнемъ видѣ ихъ трудно замѣтить какое-нибудь измѣненіе.

Черезъ 2 сутокъ температура плавленія и разложенія понижается до 64°, при чемъ кристаллы какъ бы тускнѣютъ, теряютъ хрустъ при треніи и прилипаютъ къ стеклу.

Въ слѣдующіе дни осмоленіе кристалловъ съ выдѣленіемъ HCl дѣлается совершенно очевиднымъ.

Разсыпанные тонкимъ слоемъ на часовомъ стеклѣ и оставленные на воздухѣ, кристаллы разлагаются въ теченіе нѣсколькихъ дней, и въ остаткѣ получается желтоватое, грязнобѣлое смолистое вещество.

Разложеніе идетъ значительно быстрѣе, если кристаллы насыпать на стекло толстымъ слоемъ, и еще быстрѣе, если кристаллы

помѣстить въ запаянную пробирку; при чемъ въ результатѣ разложенія получается черная, съ теченіемъ времени твердѣющая, смола, по виду такая же, какая получается при плавленіи кристалловъ; при вскрытіи пробирки, послѣ осмоленія кристалловъ, изъ нея выдѣляется значительное количество HCl.

Если на кристаллы капнуть крѣпкой HCl, то уже черезъ нѣсколько часовъ кристаллы превращаются въ черную смолу. Послѣдній опытъ можетъ служить для разъясненія причины болѣе быстраго разложенія вещества въ запаянной пробиркѣ, чѣмъ того же вещества, разсыпаннаго тонкимъ слоемъ на часовомъ стеклѣ, такъ какъ изъ опыта можно сдѣлать выводъ, что хлористый водородъ ускоряетъ разложеніе вещества, и въ условіяхъ, гдѣ не удаляется выдѣляющійся HCl, послѣдній дѣйствуетъ разлагающимъ образомъ на кристаллы, не вступившіе еще въ періодъ разложенія, и дѣйствуетъ, повидимому, осмоляющимъ образомъ на продукты, происходящіе въ первыхъ фазахъ разложенія.

Въ разведенныхъ растворахъ, 4—5 гр. на 1 литр. воды, спирта, эфира и другихъ растворителей,—хлоркетоспиртъ остается безъ разложенія въ продолженіе многихъ мѣсяцевъ; въ крѣпкихъ же растворахъ, какъ, напримѣръ, 5—8 гр. на 100 к. сант. растворителя, разложеніе обнаруживается черезъ нѣсколько дней появленіемъ кислой реакціи, которая быстро усиливается въ слѣдующіе дни. Приблизительно черезъ недѣлю растворъ начинаетъ желтѣть и изъ такого раствора, по удаленіи растворителя (напр. эфира), уже не получаются кристаллы хлоркетоспирта, а получаются капли густой желтоватой жидкости съ примѣсью грязно-бѣлаго смолистаго вещества. При медленномъ разложеніи хлоркетоспирта въ растворахъ можно было надѣяться опредѣлить первоначальный продуктъ. Дѣйствительно, слѣдующій опытъ даетъ указаніе на образованіе въ первыхъ фазахъ разложенія продукта, который можетъ быть характеризованъ реакціей съ гидроксиламиномъ.

Дѣйствіе гидроксиламина на продукты разложенія хлоркетоспирта.

$8^0/_0$ растворъ хлоркетоспирта въ эфирѣ черезъ 2 недѣли показывалъ рѣзкую кислую реакцію и началъ желтѣть. 20 к. см. этого раствора были разбавлены 100 к. см. воды, и къ полученному водному раствору былъ прилитъ въ избыткѣ $10^0/_0$ р. $NH_2OH.HCl + Na_2CO_3$. Реакція велась сперва при комнатной температурѣ; черезъ сутки растворъ былъ подогрѣтъ на водяной банѣ. По окончаніи реакціи

изъ подкисленнаго раствора была сдѣлана эфирная вытяжка. Изъ высушенной плавленной глауберовой солью эфирной вытяжки получено около 1 гр. кристаллическаго вещества, которое послѣ очищенія плавилось при темп. 151°.

Опредѣленіе азота:

0,2264 гр. вещества дали 54,7 к. ст. азота.

Высота барометра — 751 мм. при темп. 20°.

Температура ванны — 20°.

Отсюда вычисляется содержаніе N равнымъ 27,26%.

Органическій анализъ вещества съ т. пл. 151°:

0,1544 гр. вещества дали 0,1975 гр. CO_2 и 0,0914 гр. H_2O.

	C	H	N
Отсюда найдено:	34,7%	5,9%	27,26%.
Вычислено для CH_3—C:NOH—CH:NOH —	35,3%	6,5%	27,45%.

Такимъ образомъ т. плавленія и анализы показываютъ, что продукты разложенія хлоркетоспирта даютъ съ гидроксиламиномъ — метилгліоксимъ [1]). Другой опытъ дѣйствія гидроксиламина на продукты разложенія хлоркетоспирта былъ поставленъ слѣдующимъ образомъ. $1^1/_2$ гр. кристалловъ хлоркетоспирта были растворены въ 20 к. см. воды и растворъ перегонялся осторожно на параффиновой банѣ. Растворъ при нагрѣваніи пожелтѣлъ, и въ немъ появилась соляная кислота. Изъ отогнанныхъ 10 к. см. раствора послѣ дѣйствія гидроксиламина были извлечены эфиромъ кристаллы съ т. пл. 151°.

Приведеные факты даютъ указаніе, что разложеніе хлоркетоспирта состоитъ частью изъ слѣдующихъ процессовъ:

1) Выдѣленіе HCl. 2) Осмоленіе хлористымъ водородомъ первоначальныхъ продуктовъ разложенія. 3) Въ условіяхъ, при которыхъ дѣйствіе HCl ослаблено (въ растворѣ), при разложеніи образуются продукты, которые при дѣйствіи гидроксиламина даютъ метилгліоксимъ.

Такимъ образомъ часть разложенія хлоркетоспирта можно представить слѣдующимъ уравненіемъ:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2OH \end{array} - HCl = \begin{array}{l} CH_2\diagdown \\ | \quad\;\; \diagdown \\ CO \quad\;\; \rangle O \\ | \quad\;\; \diagup \\ CH_2\diagup \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ COH \end{array};$$

---

[1]) Какъ т. плав. 151°, вмѣсто 153°, такъ и органическій анализъ указываютъ на незначительную примѣсь къ діоксиму какого-то трудно отдѣлимаго вещества.

Послѣдній при дѣйствіи гидроксиламина и даетъ метилгліоксимъ:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ COH \end{array} + 2NH_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C:NOH \\ | \\ CH:NOH \end{array} + 2H_2O$$

Но эти уравненія могутъ служить только для наглядности представленія процесса разложенія хлоркетоспирта, такъ какъ не удалось найти фактовъ, доказывающихъ изображенный уравненіями путь разложенія съ образованіемъ окиси и съ изомеризаціей этой окиси въ кетоалдегидъ. Нѣкоторую аналогію съ приведеннымъ процессомъ разложенія хлоркетоспирта представляетъ образованіе изъ діоксиацетона, послѣ перегонки его со слабой сѣрной кислотой, продукта, который съ гидроксиламиномъ даетъ уже метилгліоксимъ, какъ это видно изъ работы, произведенной г. Пинкусомъ [1]) въ Берлинской лабораторіи Эм. Фишера.

Изслѣдованіе жидкости, примѣшанной къ кристалламъ хлоркетоспирта.

Кромѣ описанныхъ продуктовъ реакціи, были сдѣланы попытки выдѣлить и дихлоргликолъ, образованіе котораго можно было ожидать при присоединеніи къ аллену HClO въ такомъ порядкѣ:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{array} + HClO = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ CH_2OH \end{array} ; \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ CH_2OH \end{array} + HClO = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Но дихлоргликолъ образуется, вѣроятно, только въ очень небольшомъ количествѣ, не превышающемъ 2 гр. при реакціи 22 гр. аллена съ 55 гр. HClO. Возможно, что густая, сиропообразная, желтоватая жидкость, примѣшанная въ количествѣ около 2 гр. къ кристалламъ хлоркетоспирта, состоитъ главнымъ образомъ изъ дихлоргликола. Факты, дающіе вѣроятность такому предположенію, заключаются однако только въ слѣдующемъ. Сиропообразная жидкость хорошо растворима въ водѣ и изъ воднаго раствора извлекается эфиромъ еще труднѣе, чѣмъ хлоркетоспиртъ.

Два опредѣленія хлора показали содержаніе хлора въ этой сиропообразной жидкости равнымъ 40,8% и 40,72%, тогда какъ для формулы $CH_2OH—CCl_2—CH_2OH$ вычисляется 48,9% Cl, и найден-

---

[1]) Berl. Ber. 31, 36.

ный при анализѣ $^0/_0$ хлора подходитъ только къ смѣси почти равныхъ количествъ дихлоргликоля и хлоркетоспирта. Съ цѣлью выясненія вопроса объ образованіи дихлоргликоля при присоединеніи HClO къ аллену, былъ сдѣланъ опытъ присоединенія HClO къ α-хлораллиловому спирту, такъ какъ образованіе дихлоргликоля изъ аллена возможно только черезъ посредство этого спирта. Опытъ показалъ однако, что главнымъ продуктомъ и здѣсь является хлорацетилкарбинолъ, кристаллы котораго, выдѣленные эфиромъ изъ сгущеннаго воднаго раствора, содержатъ въ бо̀льшемъ количествѣ, чѣмъ при опытѣ съ алленомъ, примѣсь желтоватой, сиропообразной жидкости съ содержаніемъ хлора, равнымъ 41$^0/_0$ вмѣсто 48,9$^0/_0$, вычисленныхъ для дихлоргликоля.

Наконецъ, въ надеждѣ получить кристаллическій эфиръ дихлоргликоля, хлорноватистая кислота была присоединена къ уксусному эфиру α-хлораллиловаго спирта, какъ объ этомъ было упомянуто выше, но и въ этомъ опытѣ удалось выдѣлить только уксусный эфиръ хлорацетилкарбинола.

Такимъ образомъ изслѣдованіе даетъ только намекъ на возможность образованія дихлоргликоля при реакціи HClO съ алленомъ, что до нѣкоторой степени подтверждается и аналогіей съ реакціей HClO съ диметилалленомъ, при которой соотвѣтствующій гликолъ удалось выдѣлить въ совершенно чистомъ видѣ, какъ это будетъ показано въ слѣдующей статьи.

Опредѣленіе выхода отдѣльныхъ продуктовъ реакціи.

При присоединеніи къ 22 гр. аллена 55 гр. HClO получается, какъ было уже упомянуто, не 77 гр. органическихъ продуктовъ реакціи, а значительно меньшее количество, а именно около 60 гр., что обусловливается главнымъ образомъ выдѣленіемъ HCl и H_2O изъ продуктовъ реакціи. При сложности реакціи вычисленіе процента выхода можетъ быть сдѣлано только съ приблизительной точностью, причемъ ошибка можетъ достигать 10$^0/_0$.

На основаніи данныхъ, приведенныхъ выше, можно считать близкимъ къ истинѣ слѣдующій разсчетъ:

1) Хлоркетоспиртъ полученъ въ количествѣ 22 гр. изъ сгущеннаго воднаго раствора, но къ этому количеству слѣдуетъ прибавить по крайней мѣрѣ нѣсколько граммовъ, вытянутыхъ 12 литрами эфира изъ несгущеннаго раствора продуктовъ, такъ какъ хлоркетоспиртъ, какъ показываетъ опытъ, хотя и весьма трудно, но все-же извлекается изъ воды большими количествами эфира. Что нѣсколько

граммовъ хлоркетоспирта дѣйствительно было извлечено эфиромъ изъ воднаго раствора вмѣстѣ съ дихлорацетономъ и другими продуктами, доказывается также характернымъ разложеніемъ съ выдѣленіемъ HCl, наступившимъ при перегонкѣ вытянутыхъ эфиромъ продуктовъ, причемъ улетѣло около 4 гр. и осмолилось около 5 гр. веществъ. Наконецъ, нѣкоторое небольшое количество хлоркетоспирта, вѣроятно, разложилось при перегонкѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ, на что указываетъ присутствіе въ отгонѣ вещества, дающаго съ гидроксиламиномъ—метилгліоксимъ.

Приведенныя данныя заставляютъ считать болѣе вѣроятнымъ, что количество образовавшагося при реакціи хлоркетоспирта было не менѣе 30 гр.

Послѣдніе могли образоваться по слѣдующему уравненію:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} \quad (11\ гр.) + 2HClO\ (29\ гр.) = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} \quad (30\ гр.) + HCl\ (10\ гр.)$$

Отсюда видно, что при образованіи 30 гр. хлоркетоспирта выдѣлилось 10 гр. HCl, слѣдовательно, общая сумма органическихъ продуктовъ реакціи дожна быть понижена съ 77 гр. до 67 гр.

2) Симметричный дихлорацетонъ полученъ въ количествѣ 12 гр. Изъ уравненія:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} \quad (3,3\ гр.) + 2HClO\ (10,4\ гр.) = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} \quad (12\ гр.) + H_2O\ (1,7\ гр.)$$

слѣдуетъ, что сумма продуктовъ, благодаря выдѣленію воды, должна быть понижена еще почти на 2 гр. Такимъ образомъ количество органическихъ продуктовъ реакціи 22 гр. аллена + 55 гр. HClO не могло быть болѣе 65 гр.

Изъ приведенныхъ выше уравненій можно вычислить слѣдующіе выходы отдѣльныхъ продуктовъ:

1) 50% аллена, вступая въ реакцію съ HClO, даютъ хлоркетоспиртъ. 2) 15% аллена даютъ при этомъ симметричный дихлорацетонъ. 3) 10% аллена присоединяютъ только 1 ч. HClO, образуя главнымъ образомъ α-хлораллиловый спиртъ. 4) Наконецъ, результаты опыта не исключаютъ возможности образованія дихлоргликоля, но послѣдній образуется во всякомъ случаѣ только въ очень небольшомъ количествѣ.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

337. Полученіе и свойства симметричнаго диметилаллена.

Конст. Кукуричкина.

Изъ углеводородовъ алленоваго типа формулы C_5H_8 до сего времени былъ извѣстенъ только несимметричный диметилалленъ. Полученіе и свойства изомернаго ему диметилаллена симметричнаго составляютъ предметъ настоящей статьи.

Диметилалленъ указаннаго строенія получался по методу, которымъ воспользовались американцы Нортонъ и Нойесъ [1]) при приготовленіи метилаллена $CH_3—CH{=}C{=}CH_2$. Этотъ же методъ былъ употребленъ и Ж. И. Іоцичемъ при аналогичной работѣ [2]).

Необходимый для работы вторичный трихлорамиловый спиртъ $CH_3—CHCl—CCl_2—CH(OH)—CH_3$ былъ приготовленъ частью (около 100 гр.) В. Г. Шапошниковымъ, бо́льшая же часть (около 900 гр.) мною. Онъ обладалъ всѣми свойствами, которыя даетъ ему Гарцаролли [3]): т. пл. 50°; т. к. 82°—84° при 10 мм. (93°—95° при 12 мм. и 98°—99° при 15 мм.).

Полученный вторичный трихлорамиловый спиртъ былъ обработанъ по Нортону и Нойесу пятихлористымъ фосфоромъ:

$$CH_3—CHCl—CCl_2—CH(OH)—CH_3 + PCl_5 =$$
$$= CH_3—CHCl—CCl_2—CHCl—CH_3 + HCl + POCl_3$$

Оказалось, что реакція не идетъ такъ правильно, какъ здѣсь написано; къ симметричному тетрахлорпентану всегда примѣшаны непредѣльные хлорюры.

Опишу нѣсколько опытовъ.

I) Взято 120 гр. трихлороспирта и 130 гр. PCl_5. Трихлороспиртъ приливается по каплямъ къ PCl_5, помѣщенному въ баллонѣ, соединенномъ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ. Баллонъ не охлаждается и реакція идетъ бурно. Когда бурный періодъ окончился, баллонъ нагрѣвается на водяной банѣ (часа 2), затѣмъ на

---

[1]) Amer. Chem. Jour. 10, 430.

[2]) Ж. Р. Х. О. 29, 90.

[3]) Lieb. Ann. 223, 149.

песчаной (1/2 ч.). По охлажденіи продуктъ реакціи выливается въ раздѣлительную воронку, наполненную льдомъ, промывается водою и слабымъ растворомъ соды (до исчезанія кислой реакціи), затѣмъ перегоняется съ водянымъ паромъ, отдѣляется отъ воды и сушится. Получается желтоватое масло очень остраго запаха. При перегонкѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ оно не даетъ постоянной температуры кипѣнія. Послѣ 6 фракціонированныхъ перегонокъ добиваюсь того, что продуктовъ высоко-кипящихъ, которыхъ сперва было очень мало, получается значительно больше, но постоянной температуры кипѣнія не получается.

Анализирую 2 высококипящія порціи.

Фракція 80°—85° при 12—14 мм.

1) 0,11695 гр. вещества дали по способу Каріуса 0,30085 гр. AgCl.
2) 0,1850 » » » 0,4734 гр. AgCl.

	Найдено		Вычислено для
	I.	II.	$C_5H_8Cl_4$
Cl	63,61%	63,29%	67,61%

Фракція 85°—90° при 12—14 мм.

1) 0,1468 гр. вещества дали 0,3842 гр. AgCl.
2) 0,1333 » » » 0,3455 » »

	Найдено:		Вычислено для
	I.	II.	$C_5H_8Cl_4$
Cl	64,03%	64,06%	67,61%

Эти анализы показываютъ, что часть тетрахлорпентана разлагается, выдѣляя HCl. Дальнѣйшіе опыты были поставлены съ такимъ разсчетомъ, чтобы сдѣлать это разложеніе возможно меньшимъ, если нельзя избѣжать его совсѣмъ.

II) Взято 50 гр. трихлороспирта и 60 гр. PCl_5 (по теоріи 53 гр.). PCl_5 былъ также помѣщенъ въ баллонъ, соединенный съ обратно поставленнымъ холодильникомъ, но баллонъ теперь охлаждается холодной водой; трихлороспиртъ приливается медленно чрезъ капельную воронку. По прибавленіи всего количества трихлороспирта баллонъ оставленъ стоять 2 ч. въ холодной водѣ, затѣмъ нагрѣвается 1 часъ на водяной банѣ до 50°—60°. Продуктъ реакціи вылитъ въ снѣговую воду, выдѣленъ, промытъ декантаціею и окончательно на раздѣлительной воронкѣ; высушенъ сначала порошковатымъ $CaCl_2$, затѣмъ оставленъ на сутки съ палочками $CaCl_2$. Послѣ 4-хъ перегонокъ подъ давленіемъ въ 8 мм. получены слѣдующія фракціи:

I)	50°—59°	6 гр.	IV)	70°—75°	3,5 гр.
II)	59°—65°	3,5 »	V)	75°—80°	11,0 »
III)	65°—70°	2,5 »			

Анализъ фракціи 75°—80° при 8 мм.

1) 0,2083 гр. вещества дали по способу Каріуса 0,5604 гр. AgCl.
2) 0,1433 » » » 0,38965 гр. AgCl.

	Найдено:		Вычислено для
	I.	II.	$C_5H_8Cl_4$
Cl	66,53%	66,23%	67,61%

III) Взято 200 гр. трихлороспирта и 240 гр. PCl_5 (по теоріи 216). Баллонъ охлаждается снѣговой водой и все время взбалтывается; трихлороспиртъ приливается очень медленно и новыя порціи не раньше, чѣмъ прекращается вполнѣ выдѣленіе HCl. По окончаніи приливаніи баллонъ остается въ снѣговой водѣ часовъ 16, затѣмъ нагрѣвается на водяной банѣ до 50° часа $1^1/_2$. Продуктъ реакціи выдѣляется какъ раньше, сушится и перегоняется 4 раза подъ давленіемъ въ 8 мм. Получаются слѣдующія фракціи:

I)	45°—50°	6 гр.	V)	65°—70°	6 гр.
II)	50°—55°	20 »	VI)	70°—75°	16 »
III)	55°—60°	20 »	VII)	75°—80°	16 »
IV)	60°—65°	3 »	VIII)	80°—85°	4 »

Фракція 70°—75° при 8 мм.

1) 0,1366 гр. вещества дали по способу Каріуса 0,3559 гр. AgCl.
2) 0,2452 » » » 0,6435 гр. AgCl.

	Найдено:		Вычислено для
	I.	II.	$C_5H_8Cl_4$
Cl	65,15%	64,88%	67,61%

Фракція 75°—80° при 8 мм.

1) 0,2766 гр. вещества дали по способу Каріуса 0,7411 гр. AgCl.
2) 0,2179 » » » 0,5851 гр. AgCl.

	Найдено:		Вычислено для
	I.	II.	$C_5H_8Cl_4$
Cl	66,27%	66,40%	67,61%

Результаты анализовъ показываютъ, что чистый тетрахлорпентанъ не получается даже при осторожномъ веденіи реакціи, часть его успѣваетъ разложиться. Заключается онъ въ болѣе высоко кипящихъ фракціяхъ. Полученными результатами удовлетворились и при послѣдующихъ полученіяхъ тетрахлорпентана реакцію вели въ указанныхъ выше условіяхъ. Продуктъ реакціи промывался водою и содой въ раздѣлительной воронкѣ или перегонялся съ водянымъ паромъ; результаты оставались тѣ же. Въ дальнѣйшую работу

пускали тетрахлорпентанъ съ такой температурой кипѣнія: 70°—80° при 8 мм.; 75°—85° при 10—12 мм.; 80°—90° при 14—15 мм.

Обращаемся къ разсмотрѣнію низко кипящихъ фракцій. Можно допустить, что получающійся тетрахлорпентанъ отчасти разлагается съ выдѣленіемъ HCl въ такомъ (напримѣръ) направленіи:

$$CH_3-CHCl-CCl_2-CHCl-CH_3 - HCl =$$
$$= CH_3-CHCl-CCl = CCl-CH_3$$

1) 0,2831 гр. вещества, т. к. 50°—55° при 8 мм., дали по способу Каріуса 0,7032 гр. AgCl.

2) 0,1485 гр. вещества, т. к. 55° — 60° при 8 мм., дали 0,3706 гр. AgCl.

	Найдено:		Вычислено для
	I.	II.	$C_5H_7Cl_3$
Cl	61,42%	61,67%	61,38%

Результаты анализовъ показываютъ, что низшія фракціи представляютъ почти чистый непредѣльный хлорюръ съ небольшими только примѣсями тетрахлорпентана. Этого непредѣльнаго хлорюра набралось до 150 гр. Изслѣдованіе его отложено на будущее время.

Полученный вышеуказаннымъ способомъ тетрахлорпентанъ былъ превращенъ въ углеводородъ, но отнятіе хлора производилось не мѣдноцинковой парой, какъ поступали Нортонъ и Нойесъ, а по Густавсону [1])—дѣйствіемъ цинковой пыли въ спиртовомъ растворѣ. Хлорюръ превращался въ углеводородъ небольшими порціями. Въ баллонъ помѣщается цинковой пыли вдвое болѣе, чѣмъ требуетъ теорія для отнятія хлора, туда же прибавляется спиртъ 80%, вдвое болѣе (по вѣсу), чѣмъ хлорюра. Баллонъ соединенъ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ, вода котораго нагрѣта до 30°—40°. Противоположный конецъ холодильника закрытъ пробкой съ трубочкой, которая была опущена въ пріемникъ, охлаждаемый смѣсью льда и соли.

Баллонъ нагрѣвается на водяной банѣ и, когда спиртъ начинаетъ кипѣть, чрезъ капельную воронку осторожно прибавляется хлорюръ. Реакція идетъ бурно и тотчасъ отгоняется углеводородъ, собирающійся въ пріемникѣ. При послѣдующихъ опытахъ было сдѣлано видоизмѣненіе: баллонъ съ цинковою пылью и 80% спиртомъ былъ соединенъ со спускающимся холодильникомъ, чрезъ который пущенъ быстрый токъ холодной воды. Когда спиртъ закипалъ, прибавлялся хлорюръ; реакція шла бурно, такъ что дальнѣйшаго нагрѣванія баллона не требовалось. Спиртъ и новообразовав-

[1]) Ж. Р. Х. О. 19, 492.

шійся углеводородъ собирались въ пріемникѣ, охлажденномъ смѣсью льда и соли. По прилитіи всего количества хлорюра добавлялось еще немного 80% спирта и баллонъ нагрѣвался на водяной банѣ, пока не пересталъ гнаться спиртъ. Содержимое пріемника выливалось въ ледяную воду, тщательно взбалтывалось и послѣ отстаиванія пипеткой снимался слой всплывшаго углеводорода. При послѣднихъ опытахъ сдѣлано еще одно маленькое видоизмѣненіе: пріемникъ брался довольно большой, содержимое его не выливалось, а въ немъ же самомъ спиртъ отмывался ледяною водой. Этимъ я хотѣлъ избѣжать потери углеводорода, который оказался очень летучимъ.

Снятый пипеткой углеводородъ сушился въ запаянной пробиркѣ кусочками $CaCl_2$ и затѣмъ перегонялся изъ маленькаго баллончика съ дефлегматоромъ, помѣщеннымъ въ стеклянную муфту съ водой. Температура кипѣнія полученнаго углеводорода оказалась 49°—51° (т. к. несимметричнаго диметилаллена 42°).

Углеводородъ, т. к. 49° — 51°, былъ сожженъ съ CuO. Сожиганіе производилось изъ U- образно изогнутой ампульки изъ толстостѣннаго стекла съ капиллярнымъ каналомъ. Эта ампулька помѣщалась внѣ печки, сперва охлаждалась снѣговой водой, затѣмъ одной водой, а къ концу сожиганія осторожно нагрѣвалась Бунзеновской горѣлкой.

Чрезъ ампульку пропускался токъ кислорода средней скорости.

1) 0,0945 гр. вещества дали при сожиганіи съ окисью мѣди 0,3055 гр. CO_2 и 0,1006 гр. H_2O.

2) 0,0992 гр. вещества дали 0,3206 гр. CO_2 и 0,1058 гр. H_2O.

	Найдено: I.	II.	Вычислено для C_5H_8
C	88,16%	88,14%	88,23%
H	11,82%	11,85%	11,76%

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса углеводорода т. к. 49°—51°.

Вѣсъ пикнометра		6,7647 гр.
» »	съ угл. при 30°	7,7681 »
» »	» » » 0°	7,7956 »
» »	» воды » 0°	8,1931 »

Откуда $d_0^0=0,7217$; $d_0^{20}=0,7024$.

Всѣ опредѣленія производились въ запаянномъ пикнометрѣ.

Строеніе полученнаго углеводорода т. к. 49°—51° должно быть таково:

$$CH_3—CHCl—CCl_2—CHCl—CH_3 + 2Zn =$$
$$= 2ZnCl_2 + CH_3—CH = C = CH—CH_3$$

Переходимъ къ доказательству строенія. Полученный углеводородъ не реагировалъ съ амміачнымъ растворомъ полухлористой мѣди, а также съ алкогольнымъ растворомъ $AgNO_3$, слѣдовательно онъ не можетъ быть однозамѣщеннымъ ацетиленовымъ производнымъ (пропилацетиленъ $CH \equiv C - C_3H_7$ имѣетъ т. к. 49°), такъ какъ тѣ реагируютъ съ вышеуказанными растворами и даютъ характерные осадки.

Работами проф. Ал. Ев. Фаворскаго [1]) установлено, что изъ углеводородовъ ряда C_nH_{2n-2} двузамѣщенные ацетилены и углеводороды алленоваго типа, не реагируя съ амміачнымъ растворомъ полухлористой мѣди и алкогольнымъ растворомъ $AgNO_3$, легко реагируютъ съ метал. натріемъ, даютъ бѣлыя порошкообразныя соединенія, которыя, присоединяя угольный ангидридъ, даютъ карбоновыя кислоты. Поэтому полученный мною углеводородъ т. к. 49°—54° былъ обработанъ метал. натріемъ въ условіяхъ, указанныхъ проф. Фаворскимъ [2]) при обработкѣ метилэтилацетилена. Около 2,2 гр. углеводорода т. к. 49°—51° были запаяны въ трубку съ избыткомъ метал. натрія и сухимъ эфиромъ. Трубка нагрѣвалась на водяной банѣ 13 часовъ; къ концу нагрѣванія Na покрылся свѣтлокоричневой корой соединенія. При вскрытіи трубки обнаружилось незначительное давленіе. Содержимое трубки перенесено въ сухой эфиръ и тамъ пестикомъ былъ отдѣленъ порошокъ соединенія отъ избытка натрія. Порошокъ этотъ помѣщенъ въ колбочку съ сухимъ эфиромъ и въ нее въ теченіе 6-ти часовъ пропускался сухой углекислый газъ. Реакція была закончена, когда взятая на пробу крупинка соединенія вполнѣ растворилась въ водѣ и не дала капельки масла. Тогда эфиръ былъ отогнанъ, соединеніе растворено въ H_2O и разложено слабой H_2SO_4. Растворъ вытянутъ эфиромъ, вытяжка высушена сплавленной глауберовой солью. По отгонкѣ эфира осталась сырая кислота въ видѣ довольно густой бурой жидкости. При перегонкѣ при 12 мм. она перешла при 109°—110° въ видѣ жидкости съ очень слабымъ красноватымъ оттѣнкомъ. Она очень легко кристаллизовалась (въ струѣ воды изъ крана). Часть ея растворена и перекристаллизована изъ лигроина. Т. пл. 26°.

Реакцію можно избразить такъ:

$$3CH_3-CH=C=CH-CH_3+2Na=$$
$$=2CH_3-CH_2-CH_2-C\equiv CNa+C_5H_{10};$$
$$CH_3-CH_2-CH_2-C\equiv CNa+CO_2=$$
$$=CH_3-CH_2-CH_2-C\equiv C-COONa$$

[1]) Ж. Р. Х. О. 19, 414; 19, 553; 20, 518; 23, 283; 29, 76.

[2]) Ж. Р. Х. О. 19, 554.

Такимъ образомъ изъ моего углеводорода т. к. 49°—51° получилась кислота, свойства которой соотвѣтствуютъ свойствамъ пропилацетиленкарбоновой кислоты, уже полученной проф. Фаворскимъ при обработкѣ метал. натріемъ метилэтилацетилена $CH_3—C\equiv C—C_2H_5$ (т. к. 56°).

Кислота была сожжена съ окисью мѣди.

1) 0,0633 гр. вещества дали 0,1488 гр. CO_2 и 0,0416 гр. H_2O.
2) 0,0683 » » » 0,1605 » CO_2 » 0,0449 » H_2O.

	Найдено: I.	II.	Вычислено для $C_6H_8O_2$
C	64,13%	64,08%	64,28%
H	7,30%	7,30%	7,14%

Небольшое количество чистой кислоты было превращено въ кальціевую соль; при прокаливаніи послѣдней съ H_2SO_4 получилось:

0,1879 гр. сухого вещества дали 0,0976 гр. $CaSO_4$.

	Найдено:	Вычислено для $Ca(C_6H_7O_2)_2$
Ca	15,27%	15,26%

Всѣ полученныя данныя свидѣтельствуютъ о томъ, что углеводородъ т. к. 49°—51° превращается въ пропилацетиленкарбоновую кислоту. Онъ не можетъ быть однозамѣщеннымъ ацетиленомъ, а долженъ быть двузамѣщеннымъ ацетиленомъ или углеводородомъ алленоваго типа. Какое же строеніе имѣетъ онъ? Работами проф. Фаворскаго [1]) установлено, что алленъ и его гомологи легко реагируютъ со спиртовой щелочью при нагрѣваніи въ запаянныхъ трубкахъ. Самъ алленъ даетъ въ этихъ условіяхъ этилизопропениловый эфиръ, а однозамѣщенные [2]) и симметрично двузамѣщенные аллены должны давать двузамѣщенные ацетилены.

Если на основаніи реакціи образованія предположить, что полученный мной углеводородъ есть симметричный диметилалленъ, то реакція его со спиртовой щелочью по схемамъ, даннымъ проф. Фаворскимъ, должна пойти такъ:

$$1)\ CH_3-CH=C=CH-CH_3+C_2H_5OH=$$
$$=CH_3-CH_2-C(OC_2H_5)=CH-CH_3;$$
$$2)\ CH_3-CH_2-C(OC_2H_5)=CH-CH_3=$$
$$=C_2H_5OH+CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_3$$

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 19, 414; 23, 283.
[2]) Ж. Р. Х. О. 29, 90.

т. е. изъ полученнаго мною углеводорода т. к. 49°—51°, если онъ дѣйствительно симметричный диметилалленъ, долженъ получиться метилэтилацетиленъ, температура кипѣнія котораго (55°—56°) и другія свойства уже установлены проф. Фаворскимъ [1]).

Реакція велась такъ: углеводородъ т. к. 49°—51° запаивался въ трубки съ палочками КНО и спиртомъ (сперва съ абсолютнымъ, затѣмъ съ 90%, такъ какъ при этомъ получалось меньше смолы и выходы были лучше); трубки нагрѣвались въ воздушной печкѣ часовъ 6—8 при 160°—170°. По охлажденіи трубокъ содержимое выливалось въ ледяную воду, всплывшее масло снималось пипеткой, сушилось въ запаянной пробиркѣ кусочками $CaCl_2$ и перегонялось изъ маленькаго баллончика съ дефлегматоромъ.

При первомъ опытѣ (спиртъ 99,8%) изъ 1,6 гр. углеводорода т. к. 49°—51° получилось около 0,2 гр. углеводорода т. к. 54°—56°, т. е. около 12,5%. При послѣдующихъ опытахъ выходы были лучше, но почти всегда часть трубокъ лопалась (прибл. 25—30%), обыкновенно при концѣ нагрѣванія, а часто трубка разваливалась при охлажденіи. Все это понижало выходы. Приведу одинъ примѣръ: около 6 гр. углеводорода т. к. 49°—51° нагрѣвались съ КНО и спиртомъ 90° въ теченіе 7½ часовъ при 160°—170°.

При перегонкѣ высушеннаго продукта получено:

I фр.	51°—55°	1,1 гр.
II »	55°—57°	1,5 »
III »	57°—60°	1,3 »

такъ что выходъ около 25%. Фракція 54°—55° собиралась отдѣльно и вновь обработывалась КНО и 90% спиртомъ. Можно считать выходы въ 30%.

Температура кипѣнія (55°—57°) получившагося углеводорода соотвѣтствовала т. к. (55°—56°), установленной для метилэтилацетилена.

Для установленія полной тождественности получившагося углеводорода т. к. 55°—57° съ метилэтилацетиленомъ было рѣшено присоединить къ нему HClO и затѣмъ получить діоксимъ, какъ это было установлено проф. Фаворскимъ для метилэтилацетилена [2]).

Хлорноватистая кислота готовилась по Эльтекову [3]), титръ ея установленъ согласно указаніямъ Клименко [4]). Крѣпость ея 2%.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 19, 554.
[2]) Ж. Р. Х. О. 26, 560.
[3]) Ж. Р. Х. О. 14, 360.
[4]) Ж. Р. Х. О. 27, 249.

Реакція идетъ такъ: 3,5 гр. углеводорода т. к. 55°—57° охлаждены снѣговой водой, хлорноватистая кислота (по теоріи надо было 300 к. с.) приливается небольшими порціями при сильномъ взбалтываніи.

Когда на дно банки выпали желтоватыя капельки масла и запахъ HClO не исчезалъ, несмотря на усиленное взбалтываніе въ теченіе 20 мин., реакція была закончена (HClO пошло только 230 к. с.). Масло отдѣлено на воронкѣ, водный растворъ вытянутъ эфиромъ, высушенъ, эфиръ отогнанъ, обѣ порціи соединены и перегнаны при 35 мм. I фр. 57°—77°; II фр. 77°—120°; въ остаткѣ смола. Двѣ первыя фракціи были перегнаны еще разъ при 755 мм.:

I фр.	66°—135°	0,3 гр.
II »	135°—140°	1,2 »
III »	140°—135°	0,5 »
IV »		немного смолы.

Если продуктъ, полученный при дѣйствіи спиртовой щелочи на мой углеводородъ, есть дѣйствительно метилэтилацетиленъ, то, какъ установлено въ вышеуказанной работѣ проф. Фаворскаго, при присоединеніи хлорноватистой кислоты онъ долженъ дать α-дихлорметилпропилкетонъ съ т. к. 138° при 756 мм. по уравненію:

$$CH_3—CH_2—C\equiv C—CH_3 + 2HClO =$$
$$= CH_3—CH_2—CCl_2—C(OH)_2—CH_3 =$$
$$= H_2O + CH_3—CH_2—CCl_2—CO=CH_3$$

0,1402 гр. вещества т. к. 135°—140° дали при опредѣленіи Cl по Каріусу 0,2580 гр. AgCl.

	Найдено	Вычислено для $C_5H_7Cl_2O$
Cl	45,50%	45,80%

Полученный дихлоркетонъ превращается въ діоксимъ по Яннашу и В. Мейеру [1]).

$$CH_3—CH_2—CCl_2—CO—CH_3 + 2NH_2OH =$$
$$= CH_3—CH_2—C(N—OH)—C(N—OH)—CH_3 + 2HCl + H_2O$$

На 1,2 гр. дихлоркетона взято 7 гр. хлористоводороднаго гидроксиламина въ водномъ 10% растворѣ, куда добавлено теоретическое количество соды. Все взболтано и оставлено стоять на недѣлю. Затѣмъ колбочка нагрѣта до 50°; послѣ охлажденія отфильтрованы кристаллы—снопообразныя скопленія тонкихъ иголъ. Онѣ отжаты и нѣсколько разъ перекристаллизованы изъ смѣси спирта

[1]) Berl. Ber. 15, 1164.

и эфира. Т. пл. 168°—169°. Т. пл. діоксима, полученнаго проф. Фаворскимъ изъ метилэтилацетилена—170°.

Опредѣленіе азота сожиганіемъ съ окисью мѣди:

1) 0,0627 гр. вещества дали 11,3 к. с. N при 20° и 765 мм.
2) 0,0252 » » » 4,6 » » » » 19° » 761 »

	Найдено.		Вычислено для $C_5H_{10}N_2O_2$.
	I	II	
N	20,95%	21,01%	21,53%.

Такимъ образомъ мой углеводородъ т. к. 49°—51° при дѣйствіи спиртовой щелочи изомеризуется въ несомнѣнный метилэтилацетиленъ, а такъ какъ выше показано, что онъ при дѣйствіи металлическаго натрія даетъ производныя пропилацетилена, то по совокупности этихъ данныхъ его слѣдуетъ признать симметричнымъ диметилалленомъ $CH_3—CH=C=CH—CH_3$.

Работа произведена въ лабораторіи и подъ руководствомъ проф. Ал. Ев. Фаворскаго.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

338. О нѣкоторыхъ превращеніяхъ октильнаго двутретичнаго γ-гликола (γ-тетраметилбутиленгликола)

З. А. Погоржельскаго.

По соображеніямъ, высказаннымъ въ предыдущей статьѣ: «О нѣкоторыхъ производныхъ діизокротила и діизобутенила» [1]), при изученіи этихъ производныхъ имѣлось въ виду главнымъ образомъ получить и изслѣдовать октильный двутретичный γ-гликолъ. Какъ видно изъ той же статьи, попытки, сдѣланныя въ этомъ направленіи, не дали положительныхъ результатовъ, такъ какъ и въ случаяхъ гидратаціи упомянутыхъ углеводородовъ помощью сѣрной кислоты и въ случаѣ омыленія соотвѣтственнаго бромюра $C_8H_{16}Br_2$ воднымъ растворомъ поташа при нагрѣваніи никогда не получался названный гликолъ, а всегда наблюдалось лишь образованіе соотвѣтственной этому гликолу γ-окиси. Это обстоятельство и послужило поводомъ для высказаннаго тогда же предположенія, во-первыхъ, о

---

[1]) Ж. Р. Х. О. *1898*. 30, 977.

сравнительно малой стойкости октильнаго двутретичнаго γ-гликола въ условіяхъ, при которыхъ дѣлались попытки его получить, и во-вторыхъ, о механизмѣ образованія окиси въ обоихъ случаяхъ, какъ результатѣ дегидратаціи первоначально образующагося при этомъ гликола.

На основаніи данныхъ, полученныхъ и описанныхъ раньше, къ условіямъ, неблагопріятнымъ для образованія гликола, слѣдуетъ отнести: во-первыхъ, кислотность среды, на что указываютъ опыты гидратаціи діизокротила и діизобутенила помощью сѣрной кислоты; во-вторыхъ, щелочность среды, что хотя и представляется маловѣроятнымъ, но на это предположеніе наводили опыты омыленія бромюра воднымъ растворомъ поташа при нагрѣваніи и, въ-третьихъ, наконецъ, само нагрѣваніе, дѣйствующее разлагающимъ образомъ на бромгидринъ состава $(CH_3)_2 : CBr.(CH_2)_2COH(CH_3)_2$, образованіе котораго, какъ промежуточнаго продукта при омыленіи бромюра, не представляется невѣроятнымъ.

Подтвердить или опровергнуть высказанное тогда и приведенное выше предположеніе представлялось возможнымъ, конечно, только при наличности названнаго гликола, который лишь теперь, благодаря В. Гриньяру [1]), открывшему магнійорганическія соединенія, давшія начало цѣлому ряду легко выполнимыхъ синтетическихъ реакцій, сталъ доступнымъ объектомъ.

Полученіе октильнаго двутретичнаго γ-гликола $(CH_3)_2COH(CH_2)_2COH(CH_3)_2$. Исходнымъ матеріаломъ для полученія этого гликола послужили средній этиловый эфиръ янтарной кислоты и іодистый магнійметилъ.

Взаимодѣйствіе между этими реагентами, равно какъ и выдѣленіе конечнаго продукта его, производились согласно указаніямъ, даннымъ гг. Гриньяромъ [2]), Массономъ [3]) и Валёромъ [4]). Полученный этимъ путемъ гликолъ представляетъ собою кристаллическое тѣло, хорошо растворимое въ обычныхъ растворителяхъ, особенно въ хлороформѣ. Къ свойствамъ его, описаннымъ Н. Зелинскимъ, который раньше получилъ его, примѣнивши для этой цѣли ту же реакцію магнійорганическихъ соединеній къ дикетону ацетонилацетону, прибавлю, что вещество это, будучи нагрѣто немногимъ выше его температуры плавленія, прекрасно возгоняется, благодаря чему очень легко его имѣть въ совершенно чистомъ видѣ, не прибѣгая къ кристаллиза-

---

[1]) Annales Chim. et Phys. [7] 24, 433.

[2]) Comptes Rendus 132, 438.

[3]) Comptes Rendus 132, 833.

[4]) Berl. Ber. 35, 2139.

ціи, сопряженной съ сравнительно значительной затратой времени. Какъ очищенный кристаллизаціей, такъ и очищенный возгонкой описываемый гликолъ плавится постоянно около 88,5°—89°. Такъ какъ найденная мною температура плавленія не совпадаетъ съ той, которая дается вышеназваннымъ авторомъ (92°—93°), считаю не лишнимъ замѣтить, что опредѣленіе этой температуры дѣлалось мною въ стаканчикѣ съ сѣрной кислотой при постоянномъ помѣшиваніи послѣдней.

Приводимыя ниже данныя элементарнаго анализа вполнѣ подтверждаютъ приписываемую полученному веществу формулу двуатомнаго спирта, а строеніе исходнаго матеріала устраняетъ всякое сомнѣніе относительно его структуры, какъ γ-двутретичнаго гликола.

При сожиганіи очищеннаго возгонкой гликола съ окисью мѣди получено:

1. 0,1292 гр. вещества дали 0,3103 гр. CO_2 и 0,1449 гр. H_2O
2. 0,1279 » » » 0,3092 » » и 0,1434 » »

Откуда въ общемъ результатѣ имѣемъ:

	Найдено		Слѣдуетъ для формулы
	I.	II.	$C_8H_{18}O_2$
C	65,46	65,93	65,75
H	12,46	12,46	12,33
O			21,91

Отношеніе гликола къ кислотамъ. Опыты для изученія отношенія гликола къ сѣрной кислотѣ производились съ точнымъ по возможности соблюденіемъ всѣхъ тѣхъ условій, при которыхъ въ свое время велись опыты гидратаціи этой кислотой діизокротила и діизобутенила.

4 грамма гликола запаивались въ трубку съ избыткомъ охлажденной предварительно сѣрной кислоты такой же крѣпости, какой она примѣнялась при гидратаціи названныхъ углеводородовъ, т. е. на три объема кислоты было взято два объема воды. Трубка съ содержимымъ подвергалась тщательному встряхиванію при охлажденіи снѣгомъ во избѣжаніе могущаго имѣть мѣсто осмоленія. Взаимодѣйствіе между сѣрной кислотой и гликоломъ наступаетъ быстро; уже по истеченіи пяти минутъ содержимое трубки превратилось въ эмульсію слегка лишь желтоватаго цвѣта и нераздѣляющуюся при стояніи на отдѣльные слои. Послѣ трехчасового встряхиванія — срока, нужнаго для полной гидратаціи упомянутыхъ выше углеводородовъ — содержимое трубки, остававшееся послѣ этого промежутка времени такимъ же, какимъ оно сдѣлалось по истеченіи пяти минутъ, переводилось въ колбу со льдомъ. На поверхности воды

при этомъ всплылъ легкій слой жидкости, по одному запаху которой можно было заключить, что она представляетъ собою раньше полученную и описанную мною октильную двутретичную γ-окись. Слой этотъ отгонялся водянымъ паромъ, отдѣлялся отъ воды, сушился сплавленнымъ поташемъ и при послѣдующей перегонкѣ весь онъ въ количествѣ 2,8 грам. перегнался около 112°,5 при 760 мм. давленія. Подвижность, характерный камфарный запахъ и въ особенности температура кипѣнія вполнѣ отождествляютъ полученный такимъ образомъ продуктъ съ упомянутой выше окисью.

Кромѣ этого, болѣе или менѣе подробно описаннаго опыта, поставлены были еще четыре опыта съ сѣрной кислотой разныхъ концентрацій, начиная съ вышеприведенной и кончая 10% концентраціей, и не только при 0°, но и при обыкновенной температурѣ. Во всѣхъ пяти случаяхъ результатъ получился одинъ и тотъ же, т. е. дегидратація гликола идетъ легко съ образованіемъ окиси, притомъ съ хорошимъ выходомъ—около 80% теоретическаго—и безъ всякаго почти осмоленія.

При замѣнѣ въ подобныхъ опытахъ сѣрной кислоты соляной получились тѣ же результаты. Въ опытахъ какъ той, такъ и другой категоріи, т. е. какъ съ сѣрной, такъ и соляной кислотой, скорость образованія окиси, т. е. образованія не раздѣляющейся на отдѣльные слои эмульсіи, зависитъ отъ крѣпости употребляемыхъ для опыта кислотъ; она меньше при употребленіи разбавленныхъ кислотъ и больше при употребленіи кислотъ бóльшей концентраціи; такъ, напр., для сѣрной кислоты концентрація въ 66% является очень выгодной какъ въ смыслѣ скорости образованія окиси, такъ и въ смыслѣ хорошаго ея выхода.

Оставляя пока въ сторонѣ вопросъ о механизмѣ образованія окиси изъ гликола при дѣйствіи на него сѣрной и соляной кислотъ, остановлюсь нѣсколько на отношеніи этого гликола къ уксусной кислотѣ въ виду тѣхъ результатовъ, которые были получены при изученіи этого отношенія и которые, повидимому, даютъ нѣкоторый матеріалъ для сужденія о послѣдовательности превращенія гликола въ окись подъ вліяніемъ кислотъ.

Отношеніе гликола къ уксусной кислотѣ. При манипуляціяхъ, съ которыми связано полученіе гликола по способу вышеназванныхъ авторовъ, есть моментъ, когда среда бываетъ кислой отъ прибавленія къ ней уксусной кислоты, предназначающейся для растворенія окиси магнія, которая выдѣляется при разложеніи водою магній-органическаго соединенія. Это обстоятельство дѣлало вѣроятнымъ

предположенiе, что гликолъ этотъ относится къ уксусной кислотѣ иначе, чѣмъ къ сѣрной и соляной, именно что онъ ею не дегидратируется съ образованiемъ окиси. Но такъ какъ уксусная кислота, употребляемая при полученiи гликола, является въ значительно разбавленномъ состоянiи, то рѣшенiе этого вопроса естественно потребовало нѣсколькихъ отдѣльно поставленныхъ предварительныхъ опытовъ, при которыхъ, какъ увидимъ ниже, въ достаточной степени выяснилось,что отношенiе гликола къ уксусной кислотѣ находится, повидимому, въ зависимости отъ температуры, при которой ведутся опыты.

Опытъ 1. Нѣкоторое количество гликола запаивалось въ трубку съ избыткомъ разбавленной водою уксусной кислоты и оставлялось, при охлажденiи ледяной водою—въ продолженiе нѣсколькихъ дней. Послѣ вскрытiя трубки содержимое ея разбавлялось водою, при чемъ раздѣленiя жидкости на отдѣльные слои не наблюдалось и запахъ окиси отсутствовалъ. По испаренiе жидкости видѣлились кристаллы съ температурой плавленiя 88° — 89°, т. е. кристаллы гликола.

Опытъ 2. Этотъ опытъ отличался отъ перваго тѣмъ, что въ немъ взята была уксусная кислота крѣпкая, такъ называемая ледяная; результатъ получился тотъ же, т. е. гликолъ при этомъ не измѣнился.

Опытъ 3. Третiй опытъ представлялъ собою повторенiе второго съ той лишь разницей, что велся онъ не при 0°, а при обыкновенной температурѣ; результатъ и здѣсь получается такой же, какъ и въ предыдущихъ двухъ опытахъ, т. е. гликолъ остался неизмѣненнымъ.

Опытъ 4. Нѣкоторое количество гликола съ избыткомъ уксусной кислоты подвергалось нагрѣванiю въ запаянной трубкѣ на водяной банѣ въ теченiе 50 часовъ. Послѣ вскрытiя трубки содержимое ея разбавлялось водою, при чемъ раздѣленiя жидкости на слои опять не наблюдалось. По испаренiи жидкости получились кристаллы, плавящiеся около 88°—89° и обладающiе свойствомъ возгоняться, т. е. гликолъ и въ этомъ случаѣ остается безъ измѣненiя.

Результаты четырехъ сейчасъ приведенныхъ опытовъ, повидимому, подтвердили предположенiе, что дѣйствительно гликолъ относится къ уксусной кислотѣ иначе, чѣмъ къ сѣрной и соляной. Такое именно предположенiе и было высказано въ протокольной замѣткѣ отъ 7 февраля 1902 года. Но простая случайность, вызвавшая еще одинъ опытъ при температурѣ около 125°, который для

краткости назову пятымъ, заставляетъ это допущеніе подвергнуть ограниченію, обусловливаемому температурой, при которой ведется опытъ.

Чтобы и въ изложеніи сохранить ту же послѣдовательность, которая имѣла мѣсто при выполненіи этой работы, раньше чѣмъ привести результаты опыта пятаго, остановлюсь нѣсколько на отношеніи гликола къ уксусному ангидриду и отношеніи продукта этой послѣдней реакціи къ уксусной кислотѣ, тѣмъ болѣе, что полученныя при этомъ данныя и вызвали постановку опыта пятаго.

Опытъ съ уксуснымъ ангидридомъ былъ поставленъ съ цѣлью полученія уксуснаго эфира даннаго гликола. Для этого 2,3 грам. гликола были запаяны въ трубку съ избыткомъ уксуснаго ангидрида и подвергнуты нагрѣванію на водяной банѣ около 30 часовъ. Послѣ вскрытія трубки содержимое ея разбавлялось водою; при этомъ жидкость раздѣлилась на два слоя: нижній водный и верхній слегка желтоватый. Послѣдній промывался водою, отдѣлялся отъ нея, сушился хлористымъ кальціемъ и при перегонкѣ около 22 мм. давленія весь онъ въ количествѣ 2 грам. перегнался около 129° — 131°. При охлажденіи смѣсью льда съ поваренной солью вещество это нацѣло закристаллизовалось. Хотя при сожиганіи съ окисью мѣди получились результаты, не позволяющіе считать полученное вещество за химическій индивидуумъ, тѣмъ не менѣе они достаточно ясно указываютъ, что оно представляетъ собою смѣсь уксусныхъ моно- и диэфировъ съ большимъ преобладаніемъ перваго.

0,2172 гр. вещества дали 0,5088 гр. CO_2 и 0,1922 гр. H_2O

Откуда имѣемъ:

		Теорія для $C_8H_{16}(OH)(CH_3CO_2)$	Для $C_8H_{16}(CH_3CO_2)_2$
C	63,89%	63,83%	62,61%
H	9,83	10,63	9,56
O		25,54	27,83

Для уксуснаго эфира третичнаго амиловаго спирта извѣстно, благодаря работамъ Д. П. Коновалова [1]), что этотъ эфиръ подъ вліяніемъ избытка уксусной кислоты въ связи съ повышенной температурой разлагается съ образованіемъ уксусной кислоты съ одной стороны и амилена съ другой. Такъ какъ двуатомные спирты въ своихъ свойствахъ и превращеніяхъ представляютъ повтореніе свойствъ и превращеній одноатомныхъ спиртовъ, какъ соединенія одинаковой функціи, то не невѣроятнымъ представлялось допущеніе, что полученный уксусный моноэфиръ гликола тоже будетъ раз-

[1]) Ж. Р. Х. О. 18, 346.

лагаться при нагрѣваніи его съ избыткомъ уксусной кислоты; только здѣсь продукты разложенія должны быть иные и болѣе разнообразные, чѣмъ для случая разложенія эфира амиловаго спирта, что уже обусловливается присутствіемъ двухъ, если можно такъ выразиться, атомностей въ гликолахъ и ихъ производныхъ. Каковы бы ни были эти продукты, присутствіе среди нихъ окиси должно быть болѣе, чѣмъ вѣроятнымъ. Насколько сдѣланное допущеніе оказалось умѣстнымъ, видно изъ слѣдующаго опыта.

Все имѣвшееся количество (около 2 грам.) анализированнаго моноэфира запаивалось въ трубку съ избыткомъ уксусной кислоты и подвергалось нагрѣванію при 125°. Послѣ 30-ти слишкомъ часовъ нагрѣванія трубка вскрывалась и продуктъ реакціи выдѣлялся какъ было уже указано при полученіи эфира. Выдѣленный продуктъ оказался кипящимъ главнымъ образомъ около 113°—118° при 771 мм. давленія и обладалъ характернымъ камфарнымъ запахомъ, свойственнымъ окиси, образованіе которой въ данномъ случаѣ идетъ согласно равенству:

$$\begin{array}{ccc}
CH_3\ \ CH_3 & & CH_3\ \ CH_3 \\
\diagdown\ \diagup & & \diagdown\ \diagup \\
COOCCH_3 & & C \diagdown \\
| & & |\quad\ \diagdown \\
(CH_2)_2 & = & (CH_2)_2O + CH_3COOH \\
| & & |\quad\ \diagup \\
COH & & C \diagup \\
\diagup\ \diagdown & & \diagup\ \diagdown \\
CH_3\ \ CH_3 & & CH_3\ \ CH_3
\end{array}$$

Данныя только что описаннаго опыта имѣли прямымъ своимъ слѣдствіемъ предположеніе, что, исходя изъ чистаго гликола и уксусной кислоты, тоже можно получить окись, стоитъ лишь эту систему нагрѣть выше 100°. Дѣйствительно, опытъ, названный мною выше «пятымъ», вполнѣ подтвердилъ это предположеніе.

2,2 грам. гликола подвергались нагрѣванію при 125° въ запаянной трубкѣ съ избыткомъ уксусной кислоты. Выдѣленный продуктъ реакціи по температурѣ кипѣнія (113°—118°) и запаху оказался состоящимъ изъ окиси.

Результатъ этого опыта, кромѣ того, что заставляетъ ограничить высказанное въ протокольной замѣткѣ предположеніе о томъ, что будто гликолъ относится къ уксусной кислотѣ иначе, чѣмъ къ сѣрной и соляной, даетъ въ связи съ результатомъ, полученнымъ при нагрѣваніи уксуснаго моноэфира гликола съ избыткомъ уксусной кислоты, нѣкоторый матеріалъ для сужденія о механизмѣ образованія окиси изъ гликола подъ вліяніемъ кислотъ. Оставляя пока за-

тронутый вопросъ до ближайшихъ страницъ, перехожу ко второй категоріи условій, предполагаемыхъ въ началѣ статьи неблагопріятными для образованія гликола, т. е. къ щелочности среды.

Отношеніе гликола къ водному раствору поташа. Для рѣшенія этого вопроса были поставлены два опыта: одинъ при обыкновенной температурѣ, а другой при нагрѣваніи на водяной банѣ. Въ обоихъ случаяхъ брался крѣпкій растворъ поташа и при томъ въ большомъ количествѣ сравнительно съ количествомъ гликола. Послѣдній съ растворомъ поташа запаивался въ трубки, изъ которыхъ одна оставлялась въ продолженіе сутокъ при обыкновенной температурѣ, а другая нагрѣвалась въ теченіе семи часовъ на водяной банѣ. Послѣ этого трубки вскрывались и содержимое каждой изъ нихъ изслѣдовалось въ отдѣльности. Изслѣдованіе это состояло въ томъ, что изъ поташныхъ растворовъ, благодаря растворимости гликола въ эфирѣ, дѣлались эфирныя вытяжки, которыя затѣмъ сушились плавленымъ поташомъ и помѣщались въ кристаллизаціонныя чашки. По мѣрѣ испаренія эфира стали выдѣляться кристаллы, плавящіеся около 88,5°—89° и, при нагрѣваніи выше ихъ температуры плавленія, прекрасно возгоняющіеся. Такимъ образомъ, не подлежитъ сомнѣнію, что гликолъ при этихъ условіяхъ остался неизмѣненнымъ и слѣдовательно неполученіе его при омыленіи соотвѣтственнаго бромюра воднымъ растворомъ поташа при нагрѣваніи не можетъ быть объяснено вліяніемъ щелочности среды.

Итакъ, насколько вышеописанное отношеніе гликола къ кислотамъ сѣрной, соляной и уксусной (при 125°) является достаточнымъ подтвержденіемъ предположенія о его малой стойкости въ присутствіи кислотъ, настолько полное химически индифферентное отношеніе его къ водному раствору поташа не только при обыкновенной температурѣ, но и при нагрѣваніи, дѣлаетъ мало вѣроятнымъ взглядъ на механизмъ образованія окиси при омыленіи соотвѣтственнаго ей бромюра при нагрѣваніи.

Въ предыдущей статьѣ, указанной выше, образованіе окиси въ послѣднемъ случаѣ разсматривалось какъ результатъ дегидратаціи первоначально образующагося при этомъ гликола, согласно равенствамъ:

$$\begin{array}{c} CH_3\;\;CH_3 \\ \diagdown\;\diagup \\ CBr \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ CBr \\ \diagup\;\diagdown \\ CH_3\;\;CH_3 \end{array} + 2H_2O = \begin{array}{c} CH_3\;\;CH_3 \\ \diagdown\;\diagup \\ COH \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ COH \\ \diagup\;\diagdown \\ CH_3\;\;CH_3 \end{array} + 2BrH; \quad \begin{array}{c} CH_3\;\;CH_3 \\ \diagdown\;\diagup \\ COH \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ COH \\ \diagup\;\diagdown \\ CH_3\;\;CH_3 \end{array} = \begin{array}{c} CH_3\;\;CH_3 \\ \diagdown\;\diagup \\ C \\ |\;\diagdown \\ (CH_2)_2O \\ |\;\diagup \\ C \\ \diagup\;\diagdown \\ CH_3\;\;CH_3 \end{array} + H_2O$$

Въ самомъ дѣлѣ, если бы при омыленіи бромюра—при нагрѣваніи—сначала образовался гликолъ, то ясно, что на образованіи этого послѣдняго реакція должна была бы остановиться, такъ какъ растворъ поташа не дегидратируетъ гликолъ, слѣдовательно послѣдній могъ бы быть выдѣленъ, какъ таковой. Въ дѣйствительности же никогда при омыленіи бромюра воднымъ растворомъ поташа при нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ и въ колбѣ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ не удавалось получить и выдѣлить гликолъ; слѣдовательно, онъ при этихъ условіяхъ не образуется и полученіе въ данномъ случаѣ окиси не можетъ быть объяснено какъ результатъ его дегидратаціи.

Болѣе правильнымъ представленіемъ образованія здѣсь окиси будетъ, мнѣ думается, то, по которому вода дѣйствуетъ не двумя, а одной своей частицей, и не сразу на оба атома брома въ частицѣ даннаго бромюра, а сначала только на одинъ изъ нихъ, результатомъ чего является бромгидринъ; этотъ послѣдній подъ вліяніемъ той или другой причины—щелочности среды или нагрѣванія—разлагается съ выдѣленіемъ частицы бромистаго водорода и образованіемъ окиси, что можно выразить слѣдующими равенствами:

$$\begin{array}{c} CH_3\quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CBr \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ CBr \\ \diagup\ \diagdown \\ CH_3\quad CH_3 \end{array} + H_2O = \begin{array}{c} CH_3\quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ COH \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ CBr \\ \diagup\ \diagdown \\ CH_3\quad CH_3 \end{array} + BrH; \qquad \begin{array}{c} CH_3\quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ COH \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ CBr \\ \diagup\ \diagdown \\ CH_3\quad CH_3 \end{array} = \begin{array}{c} CH_3\quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ |\ \diagdown \\ (CH_2)_2O \\ |\ \diagup \\ C \\ \diagup\ \diagdown \\ CH_3\quad CH_3 \end{array} + BrH$$

Второе изъ этихъ равенствъ вполнѣ аналогично тѣмъ, по которымъ идетъ образованіе α-окисей изъ соотвѣтственныхъ галоидгидриновъ подъ вліяніемъ щелочи. Уже одна эта аналогія, мнѣ кажется, говоритъ въ пользу сейчасъ высказаннаго представленія объ образованіи γ-окиси.

Полученіе гликола изъ соотвѣтственнаго ему бромюра. Исходя изъ представленія о температурѣ, какъ химическомъ реагентѣ вообще и въ частности имѣя въ виду описанное въ предыдущей статьѣ свойство бромгидрина $\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!CBr{-}(CH_2)_2{-}COH\!<\!\!\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}$ легко разлагаться—при нагрѣваніи его немногимъ выше его температуры плавленія—съ образованіемъ окиси, я предположилъ, что октильный двутретичный γ-гликолъ долженъ образоваться при омыленіи соотвѣтственнаго ему бромюра, если только будутъ соблюдены нѣкоторыя условія и именно условія температуры, такъ какъ щелочь въ

подобныхъ случаяхъ играетъ лишь роль вещества, выводящаго изъ сферы реакціи галоидоводородную кислоту, могущую дать начало вторичной реакціи. Дѣйствительно опытъ, поставленный съ этой цѣлью, вполнѣ подтвердилъ сдѣланное допущеніе о вредномъ вліяніи повышенной температуры на образованіе гликола изъ бромюра при дѣйствіи на послѣдній воднаго раствора поташа.

Нѣкоторое количество бромюра съ температурой плавленія 68,5°—69° запаивалось въ трубку съ большимъ количествомъ воднаго раствора поташа. Крѣпость послѣдняго была приблизительно такая, какая бралась въ свое время для омыленія даннаго бромюра при нагрѣваніи, т. е. 3%—5%. Трубка съ содержимымъ была оставлена при обыкновенной температурѣ и отъ времени до времени подвергалась встряхиванію. При такихъ условіяхъ она оставалась до тѣхъ поръ, пока не исчезли въ ней всѣ кристаллы бромюра, для чего потребовалось пять слишкомъ мѣсяцевъ, несмотря на незначительное количество (0,5 грам.) взятаго бромюра. По истеченіи указаннаго срока трубка была вскрыта и содержимое ея, которое имѣло видъ мутной жидкости, что можно было приписать присутствію въ ней мелкихъ частичекъ непрореагировавшаго бромюра, профильтровано. Изъ фильтрата, послѣ предварительнаго насыщенія его поташемъ, была сдѣлана эфирная вытяжка; этотъ эфирный растворъ сушился плавленнымъ поташемъ и затѣмъ помѣщался въ кристаллизаціонную чашку.

По мѣрѣ испаренія эфира сначала на стѣнкахъ, а затѣмъ и на днѣ чашки выдѣлились кристаллы, одна температура плавленія которыхъ 88,5°—89° позволяла съ достаточной вѣроятностью предположить, что полученный такимъ образомъ продуктъ есть вышеописанный гликолъ. Отсутствіе въ немъ галоида, способность возгоняться въ связи съ нижеприводимыми данными элементарнаго анализа очищеннаго возгонкой продукта устраняютъ всякое сомнѣніе относительно натуры полученнаго вещества, какъ двуатомнаго спирта.

0,0837 гр. вещества дали 0,2020 гр. CO_2 и 0,0942 гр. H_2O, откуда въ результатѣ получается:

	Найдено:	Слѣдуетъ для $C_8H_{16}(OH)_2$
C	65,82%	65,75%
H	12,50%	12,33%
O	—	21,92%

При сопоставленіи другъ съ другомъ данныхъ, получаемыхъ при обмыливаніи бромюра при разныхъ температурахъ, невольно обращаетъ на себя вниманіе то нелишенное интереса обстоятельство, что, несмотря на симметричную структуру частицы этого бро-

мюра, атомы заключающагося въ немъ брома являются какъ бы неодинаковыми въ смыслѣ ихъ легкости или способности къ обмѣну на водный остатокъ; какъ будто одному изъ нихъ способность эта свойственна въ большей степени, чѣмъ другому. Благодаря этому они обмыливаются не оба сразу, а сначала одинъ изъ нихъ, результатомъ чего является неполный бромгидринъ, присутствіе котораго слѣдуетъ признать несомнѣннымъ, разъ при этомъ образуется окись, которая въ данномъ случаѣ, какъ выяснилось, не можетъ имѣть своимъ промежуточнымъ продуктомъ гликолъ; а затѣмъ уже въ зависимости отъ условій можетъ омылиться и другой атомъ брома съ образованіемъ гликола.

Такимъ образомъ, будемъ-ли разсматривать реакцію образованія окиси изъ бромюра, или реакцію образованія изъ него гликола, оба эти превращенія слѣдуетъ себѣ представить идущими въ двѣ, такъ сказать, стадіи или фазы, причемъ вторая изъ этихъ стадій зависитъ исключительно отъ температуръ, при которыхъ ведутся реакціи. При болѣе высокой температурѣ омыленіе ограничивается обмѣномъ одного лишь атома брома на водный остатокъ и затѣмъ, благодаря непрочности при этихъ условіяхъ образующагося неполнаго бромгидрина, второй стадіей реакціи является выдѣленіе бромистаго водорода изъ частицы бромгидрина, приводящее къ образованію окиси. При болѣе низкой температурѣ какъ первая, такъ и вторая стадіи реакціи заключаются въ обмѣнѣ атомовъ брома на водные остатки, въ результатѣ чего получается гликолъ. Этотъ рядъ превращеній можно выразить слѣдующими равенствами:

$$A\ 1)\ \begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ CBr \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ CBr \\ \diagup\diagdown \\ CH_3\ \ CH_3 \end{array} + H_2O = \begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ COH \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ CBr \\ \diagup\diagdown \\ CH_3\ \ CH_3 \end{array} + HBr;\ 2)\ \begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ COH \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ CBr \\ \diagup\diagdown \\ CH_3\ \ CH_3 \end{array} \text{ при темп.} > 77^\circ = \begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ C \\ |\ \ \diagdown \\ (CH_2)_2O \\ |\ \ \diagup \\ C \\ \diagup\diagdown \\ CH_3\ \ CH_3 \end{array} + BrH$$

$$B\ 1)\ \begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ CBr \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ CBr \\ \diagup\diagdown \\ CH_3\ \ CH_3 \end{array} + H_2O = \begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ COH \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ CBr \\ \diagup\diagdown \\ CH_3\ \ CH_3 \end{array} + BrH;\ 2)\ \begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ COH \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ CBr \\ \diagup\diagdown \\ CH_3\ \ CH_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{при темп.} < 77^\circ + H_2O \\ \text{вѣрнѣе} \\ \text{при темп. } 18^\circ\text{—}20^\circ \end{array} = \begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ COH \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ COH \\ \diagup\diagdown \\ CH_3\ \ CH_3 \end{array} + BrH$$

Въ заключеніе позволю себѣ остановиться нѣсколько на сложившемся у меня представленіи о послѣдовательности образованія октильной двутретичной γ-окиси изъ соотвѣтственнаго ей гликола подъ

вліяніемъ кислотъ, а также о послѣдовательности образованія этой окиси изъ углеводородовъ C_8H_{14} подъ вліяніемъ сѣрной кислоты.

При сопоставленіи данныхъ, полученныхъ при нагрѣваніи съ избыткомъ уксусной кислоты уксуснаго моноэфира гликола, съ данными, полученными при нагрѣваніи (около 125°) съ избыткомъ уксусной кислоты чистаго гликола, образованіе окиси изъ послѣдняго слѣдуетъ себѣ представить идущимъ черезъ промежуточное вещество, моноэфиръ, который затѣмъ подъ вліяніемъ уксусной кислоты въ связи съ повышенной температурой разлагается съ выдѣленіемъ частицы этой кислоты и образованіемъ окиси:

$$
\begin{array}{ccccccc}
CH_3\ \ CH_3 & & CH_3\ \ CH_3 & & CH_3\ \ CH_3 & & CH_3\ \ CH_3 \\
\diagdown\ \diagup & & \diagdown\ \diagup & & \diagdown\ \diagup & & \diagdown\ \diagup \\
COH & & COOCCH_3 & & COOCCH_3 & & C\diagdown \\
| & & | & & | & & |\quad\diagdown \\
(CH_2)_2 + CH_3COOH & = & (CH_2)_2 + H_2O; & & (CH_2)_2 & = & (CH_2)_2O + CH_3COOH \\
| & & | & & | & & |\quad\diagup \\
COH & & COH & & COH & & C\diagup \\
\diagup\ \diagdown & & \diagup\ \diagdown & & \diagup\ \diagdown & & \diagup\ \diagdown \\
CH_3\ \ CH_3 & & CH_3\ \ CH_3 & & CH_3\ \ CH_3 & & CH_3\ \ CH_3
\end{array}
$$

Такъ какъ частица уксусной кислоты можетъ выдѣляться не только согласно второму равенству, и она можетъ выдѣляться также аналогично тому, какъ это происходитъ при разложеніи уксуснаго эфира третичнаго амиловаго спирта, т. е. на счетъ водорода, стоящаго у ближайшаго углероднаго атома, то вѣроятнымъ результатомъ этого можетъ явиться непредѣльный спиртъ, который и обусловливаетъ широкіе предѣлы температуры кипѣнія главнаго продукта реакціи—окиси.

Кромѣ того, въ качествѣ подмѣси къ окиси вѣроятнымъ является углеводородъ C_8H_{14}, который можетъ образоваться уже изъ окиси подъ вліяніемъ уксусной кислоты, благодаря продолжительному нагрѣванію, аналогично тому, что происходитъ съ этой окисью подъ вліяніемъ нагрѣванія послѣдней съ разведенной соляной кислотой, какъ это было мною показано раньше. Допуская возможнымъ и тотъ и другой путь выдѣленія частицы уксусной кислоты изъ моноэфира, главнымъ, такъ сказать, путемъ приходится признать тотъ, который ведетъ къ образованію окиси, какъ преобладающаго по количеству продукта. Этотъ то послѣдній путь и представляетъ для насъ весь интересъ, такъ какъ онъ вполнѣ наглядно рисуетъ намъ картину образованія окиси изъ гликола подъ вліяніемъ уксусной кислоты.

Если приводимое толкованіе образованія окиси изъ гликола является раціональнымъ для случая съ уксусной кислотой, то по крайней мѣрѣ вѣроятнымъ оно является для случаевъ съ другими кислотами—сѣрной и соляной. Эти послѣднія, повидимому, тоже даютъ сначала моноэфиры, разлагающіеся затѣмъ съ выдѣленіемъ частицы кислоты и образованіемъ окиси:

$$\begin{array}{c} CH_3CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ COH \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ COH \\ \diagup\diagdown \\ CH_3CH_3 \end{array} + \begin{array}{c} H_2SO_4 \\ HCl \end{array} = \begin{array}{c} CH_3CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ COHSO_3 \\ |\ (Cl) \\ (CH_2)_2 \\ | \\ COH \\ \diagup\diagdown \\ CH_3CH_3 \end{array} + \begin{array}{c} H_2O. \\ H_2O; \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_3CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ COHSO_3 \\ |\ (Cl) \\ (CH_2)_2 \\ | \\ COH \\ \diagup\diagdown \\ CH_3CH_3 \end{array} = \begin{array}{c} CH_3CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ C\diagdown \\ | \quad \diagdown \\ (CH_2)_2O \\ | \quad \diagup \\ C\diagup \\ \diagup\diagdown \\ CH_3CH_3 \end{array} + \begin{array}{c} H_2SO_4 \\ HCl \end{array}$$

Такое представленіе объ образованіи окиси изъ гликола, кромѣ случая съ уксусной кислотой, находитъ себѣ подтвержденіе въ фактѣ, описанномъ мною раньше и наблюдаемомъ при разложеніи бромгидрина $(CH_3)_2CBr(CH_2)_2COH(CH_3)_2$, т. е. того же моноэфира, только галоидоводородной кислоты; и здѣсь разложеніе эфира идетъ съ образованіемъ окиси.

Такое толкованіе образованія окиси не исключается, если допустить въ качествѣ промежуточныхъ продуктовъ не моноэфиры, а діэфиры; эти послѣдніе даже слѣдуетъ считать промежуточными веществами въ случаяхъ образованія окиси изъ углеводородовъ— діизокротила и діизобутенила при дѣйствіи на нихъ сѣрной кислоты, въ виду присутствія въ нихъ двухъ двойныхъ связей. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ рядъ превращеній, ведущихъ къ образованію окиси, можно выразить слѣдующими равенствами: для діизокротила

$$\begin{array}{c} CH_3CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ C \\ \| \\ CH \\ | \\ CH \\ \| \\ C \\ \diagup\diagdown \\ CH_3CH_3 \end{array} + 2H_2SO_4 = \begin{array}{c} CH_3CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ COHSO_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COHSO_3 \\ \diagup\diagdown \\ CH_3CH_3 \end{array}; \quad \begin{array}{c} CH_3CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ COHSO_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COHSO_3 \\ \diagup\diagdown \\ CH_3CH_3 \end{array} + H_2O = \begin{array}{c} CH_3CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ COH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COHSO \\ \diagup\diagdown \\ CH_3CH \end{array} + H_2SO_4;$$

$$\begin{array}{c} CH_3CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ COH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COHSO_3 \\ \diagup\diagdown \\ CH_3CH_3 \end{array} = \begin{array}{c} CH_3CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ C\diagdown \\ | \quad \diagdown \\ CH_2 \quad \diagdown \\ | \qquad O \\ CH_2 \quad \diagup \\ | \quad \diagup \\ C\diagup \\ \diagup\diagdown \\ CH_3CH_3 \end{array} + H_2SO_4$$

для діизобутенила:

$$
\begin{array}{c} CH_3CH_2 \\ \diagdown\!\!\diagup\!\!\!\!/ \\ C \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ C \\ \diagup\!\!\diagdown\!\!\!\!\diagdown \\ CH_3CH_2 \end{array}
+ 2H_2SO_4 =
\begin{array}{c} CH_3CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ COHSO_3 \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ COHSO_3 \\ \diagup\diagdown \\ CH_3CH_3 \end{array} ;
\quad
\begin{array}{c} CH_3CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ COHSO_3 \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ COHSO_3 \\ \diagup\diagdown \\ CH_3CH_3 \end{array}
+ H_2O =
\begin{array}{c} CH_3CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ COH \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ COHSO_3 \\ \diagup\diagdown \\ CH_3CH_3 \end{array}
+ H_2SO_4;
$$

$$
\begin{array}{c} CH_3CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ COH \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ COHSO_3 \\ \diagup\diagdown \\ CH_3CH_3 \end{array}
=
\begin{array}{c} CH_3CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ C\diagdown \\ | \quad \\ (CH_2)_2O \\ | \quad \\ C\diagup \\ \diagup\diagdown \\ CH_3CH_3 \end{array}
+ H_2SO_4
$$

Замѣчу здѣсь, что тотъ фактъ, что—будемъ ли исходить изъ діизокротила или изъ діизобутенила—получается одна и та же γ-окись при дѣйствіи на нихъ сѣрной кислоты, говоритъ именно за указанный въ равенствахъ способъ присоединенія элементовъ кислоты, т. е. группа HSO_4 становится къ наименѣе гидрогенизированному атому углерода, а водородъ къ сосѣднему съ нимъ, стоящему у двойной связи.

Въ подтвержденіе того, что приводимое выше представленіе объ образованіи окиси изъ названныхъ углеводородовъ и сѣрной кислоты не является невѣроятнымъ, напомню слѣдующее. Оба углеводорода—діизокротилъ и діизобутенилъ—при дѣйствіи на нихъ бромистаго водорода даютъ одинъ и тотъ же бромюръ $C_8H_{16}Br_2$, который есть не что иное, какъ бромистоводородный диэфиръ соотвѣтственнаго гликола. Этотъ бромюръ при нагрѣваніи съ водою даетъ окись. Реакція образованія послѣдней, если исходить, напр., изъ діизокротила, во всей своей совокупности выражается слѣдующими равенствами:

$$
\begin{array}{c} CH_3CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ C \\ \| \\ CH \\ | \\ CH \\ \| \\ C \\ \diagup\diagdown \\ CH_3CH_3 \end{array}
+ 2HBr =
\begin{array}{c} CH_3CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ CBr \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CBr \\ \diagup\diagdown \\ CH_3CH_3 \end{array} ;
\quad
\begin{array}{c} CH_2CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ CBr \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CBr \\ \diagup\diagdown \\ CH_3CH_3 \end{array}
+ H_2O =
\begin{array}{c} CH_3CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ COH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CBr \\ \diagup\diagdown \\ CH_3CH_3 \end{array}
+ BrH;
$$

$$\begin{matrix} CH_3CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ COH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CBr \\ \diagup\diagdown \\ CH_3CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ C \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C \\ \diagup\diagdown \\ CH_3CH_3 \end{matrix} \!\!\!\gt O + HBr$$

которыя представляютъ собою воспроизведеніе ряда превращеній, приведенныхъ выше для случая съ сѣрной кислотой.

К. А. Красускій [1]) изслѣдованіями цѣлаго ряда α-хлороспиртовъ и α-галоидныхъ соединеній этиленовыхъ углеводородовъ въ связи съ данными, имѣвшимися въ литературѣ по этому вопросу до него, наглядно выяснилъ способность этихъ соединеній, представляющихъ собою моно- и діэфиры соотвѣтственныхъ гликоловъ, разлагаться съ образованіемъ окисей, алдегидовъ и кетоновъ. Эти изслѣдованія привели его къ возможности дать схему, по которой совершается рядъ превращеній, приводящихъ къ образованію того, другого или третьяго изъ приведенныхъ выше изомерныхъ соединеній въ зависимости отъ условій, при которыхъ совершается такое разложеніе. Не касаясь этихъ послѣднихъ и разсматривая предложенную названнымъ авторомъ гипотетическую схему для образованія окисей изъ гликоловъ подъ вліяніемъ кислотъ, видимъ, что она, хотя и дана авторомъ исключительно для ряда α-окисей, является совершенно приложимой и къ γ-окиси; и мнѣ думается, что только временный недостатокъ фактическихъ данныхъ заставляетъ воздержаться отъ того, чтобы ей теперь придать болѣе общій характеръ, чѣмъ ей приписываетъ самъ авторъ, т. е. чтобы ее распространить и на окиси рядовъ β, γ, δ и т. д. Различная степень стойкости эфировъ въ зависимости отъ характера кислотъ и отъ структуры гликоловъ требуетъ различныхъ лишь условій для выдѣленія этихъ эфировъ, какъ промежуточныхъ продуктовъ при образованіи окисей и самихъ окисей, какъ окончательныхъ продуктовъ взаимодѣйствія между кислотами и гликолами. Въ числѣ этихъ спеціальныхъ условій, мнѣ думается, большое значеніе должны имѣть условія температурныя.

С.-Петербургъ, май 1903 г.

---

[1]) Диссертація, *1902 г.*

Изъ физико-химической лабораторіи Рижскаго Политехническаго Института.

1. Критическая температура растворовъ.

М. Центнершвера.

(Окончаніе).

Глава III.

Сѣрнистый ангидридъ какъ растворитель.

1. Сѣрнистый ангидридъ. Это вещество отличается, какъ и аммiакъ, устойчивостью при высокой температурѣ; оно въ равной степени обладаетъ свойствомъ растворять различныя неорганическiя вещества [1]). Сжиженiе сѣрнистаго ангидрида совершается еще легче, чѣмъ амміака, и, кромѣ того, онъ представляетъ по сравненiю съ послѣднимъ и то удобство, что имѣется въ продажѣ въ довольно чистомъ видѣ. Правда, критическая температура сѣрнистаго ангидрида лежитъ на 25° выше критической температуры амміака [2]), но зато его критическое давленiе гораздо меньше (около 80 атмосферъ) [3]),—обстоятельство весьма вѣское по отношенію къ возможности взрывовъ. И дѣйствительно, слѣдуетъ замѣтить, что при опытахъ съ сѣрнистымъ ангидридомъ не случилось ни разу взрыва: это обстоятельство и позволило изслѣдовать этотъ растворитель гораздо полнѣе и систематичнѣе, чѣмъ амміакъ. Наконецъ, и въ химическомъ отношенiи сѣрнистый ангидридъ гораздо недѣятельнѣе амміака: самъ обладая кислотнымъ характеромъ, онъ не способенъ къ соединенію съ кислотными веществами.

Примѣнялся продажный сѣрнистый ангидридъ [4]) очень хорошаго качества, тотъ же самый препаратъ, который уже нѣсколько разъ употреблялся въ здѣшней лабораторiи для различныхъ изслѣдованій. Онъ перегонялся прямо изъ бомбы черезъ хлористый кальцiй, сѣрную кислоту и вату и сохранялся въ толстостѣнныхъ бутылкахъ отъ сельтерской воды надъ фосфорнымъ ангидридомъ. Затѣмъ онъ еще разъ отгонялся въ бутылку, снабженную стеклянньмъ краномъ и оттуда получался по мѣрѣ надобности. Наполненіе трубокъ происходило, какъ при амміакѣ. Чтобы избѣгнуть слишкомъ сильнаго давленія бутылка съ сѣрнистымъ ангидридомъ охлаждалась заранѣе до 0°.

[1]) Вальденъ, Berl. Ber. 32, 2863 (*1899*).

[2]) 156,0° по Кальетэ и Матiасу, Compt. Rend. 104, 1563 (*1887*).

[3]) 78,9 атмосф. по Заіончевскому, Bbl. 3, 741 (*1879*).

[4]) Полученный отъ фирмы: Акц. Общ. Хим. Промышл. въ Рейнау.

Опредѣлена удѣльная электропроводность очищеннаго такимъ образомъ сѣрнистаго ангидрида; она оказалась равной $0{,}15 \times 10^{-5}$ до $0{,}25 \times 10^{-5}$. Хотя эта величина превышаетъ электропроводность совершенно чистаго сѣрнистаго ангидрида [1]), но не подлежитъ однако сомнѣнію, что причина разницы кроется въ загрязненіяхъ электродовъ сосуда (воздухъ, влага), отъ которыхъ освободиться весьма трудно.

Сначала опредѣлена критическая температура чистаго сѣрнистаго ангидрида при различныхъ степеняхъ наполненія. Постановка опытовъ была такая же, какъ при опытахъ съ амміакомъ. Примѣнялся термометръ, раздѣленный на десятыя доли градуса. Результаты помѣщены въ ниже слѣдующей таблицѣ; обозначенія тѣ же, какъ и на стр. 769 и 774. Графически вліяніе наполненія на критическую температуру представлено на рис. 8 табл. VIII. Абсциссы обозначаютъ степень наполненія, ординаты—наблюдаемую критическую температуру. Верхнія точки указываютъ моментъ исчезновенія мениска, нижнія—моментъ обратнаго появленія его; точки, лежащія по срединѣ, показываютъ среднюю температуру. Родъ исчезновенія мениска обозначенъ и здѣсь стрѣлками.

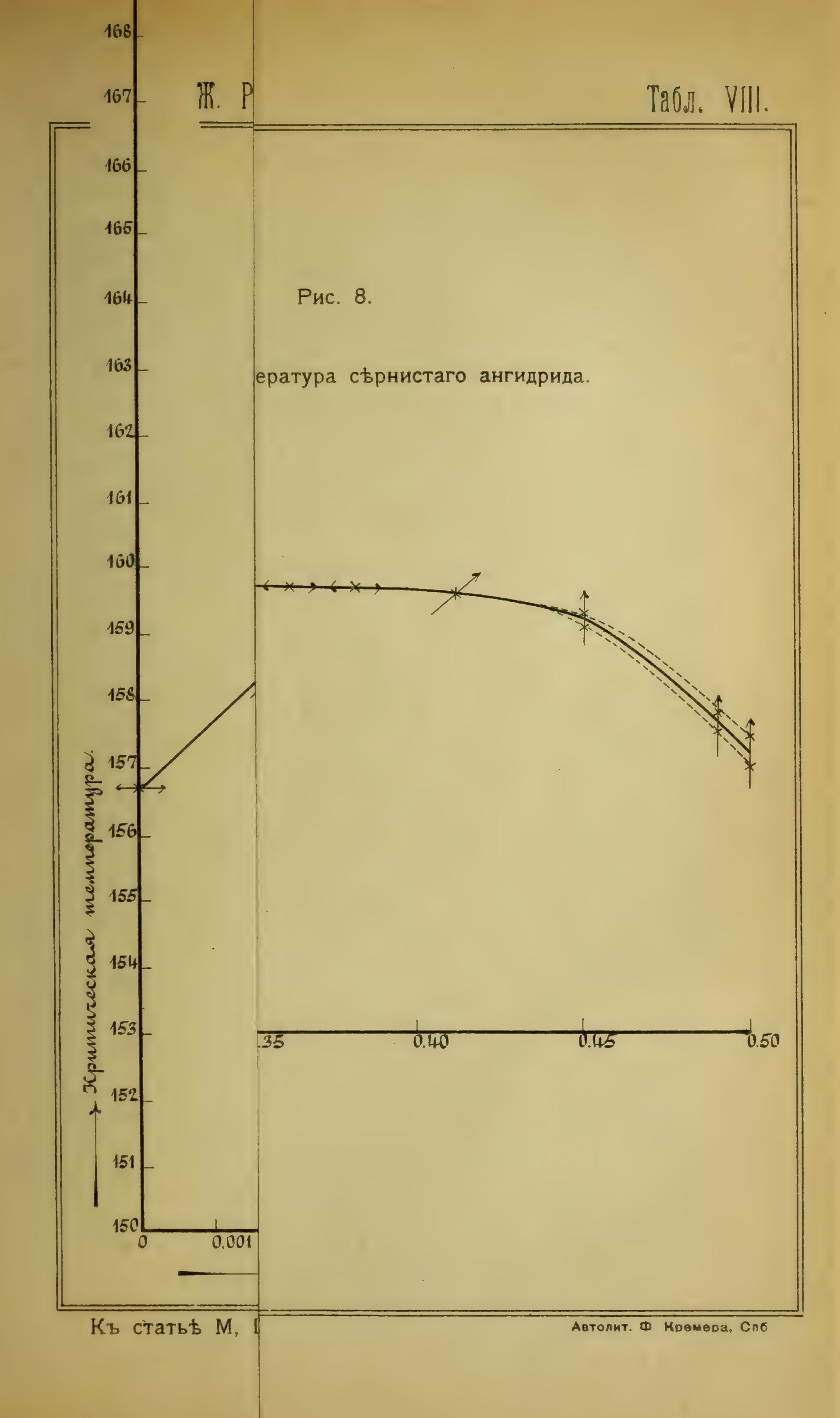
Таблица 24.

Сѣрнистый ангидридъ: вліяніе степени наполненія.

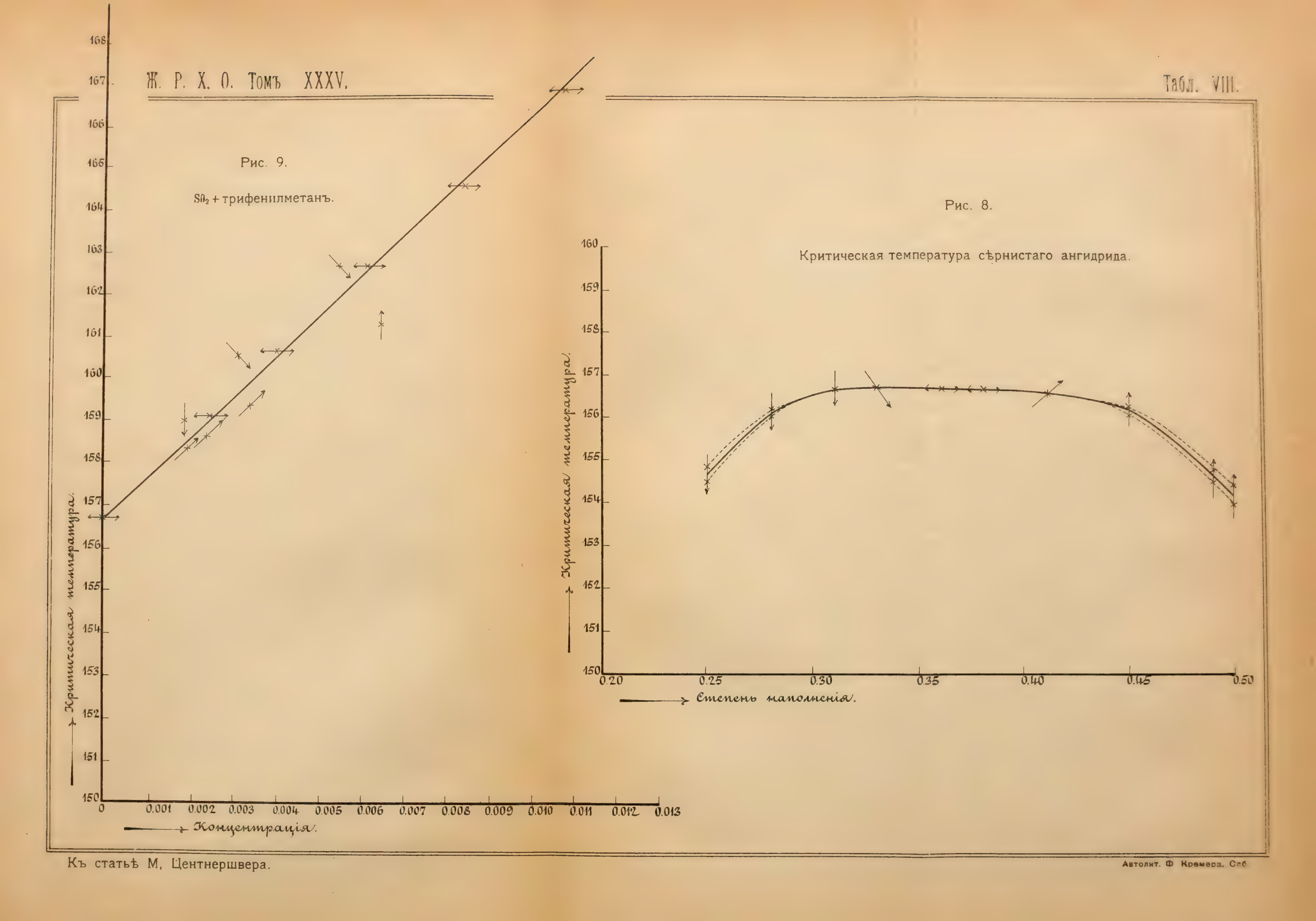
№	$\frac{v_1}{v_2}$	ϑ_1	ϑ_2	ϑ
↓ 152	0,25	154,69	154,59	154,64
↓ 153	0,28	156,19	156,04	156,11
↓ 154	0,31	156,69	156,65	156,67
↘ 155	0,33	156,71	156,69	156,70
←→ 156	0,36	156,68	156,67	156,67
←→ 157	0,38	156,69	156,67	156,68
↗ 158	0,41	156,59	156,49	156,54
↑ 159	0,45	156,27	156,10	156,18
↑ 161 [2])	0,49	154,64	154,31	154,47
↑ 160	0,50	154,34	154,00	154,17

[1]) Изв. Имп. Акад. Наукъ. Спб. [5] 15, стр. 24 (*1901*).

[2]) Въ трубку 161 попалъ случайно воздухъ; какъ изъ данныхъ, однако видно, небольшая примѣсь воздуха не вліяетъ существенно на ϑ_0.



Автолит. Ф Кремера, Спб



Автолит. Ф Кремера. Спб

Приведенныя выше числа и ходъ кривой, изображенной на рис. 8 табл. VIII, оправдываютъ еще точнѣе, чѣмъ при амміакѣ, теорію Столѣтова: и здѣсь критическая температура (или, точнѣе, температура исчезновенія мениска) возрастаетъ сначала по мѣрѣ увеличенія степени наполненія, достигаетъ максимума, а затѣмъ понижается. Въ довольно значительномъ промежуткѣ наполненій, а именно отъ 0,31 до 0,42 она оказывается независимой отъ степени наполненія.

Ходъ кривой доказываетъ, съ другой стороны, что примѣненный сѣрнистый ангидридъ былъ въ дѣйствительности чистъ, такъ какъ въ смѣсяхъ (и въ растворахъ) критическая температура вообще не совпадаетъ съ точкой максимума кривой.

Кромѣ приведенныхъ выше, произведены въ теченіе опытовъ съ растворами для контроля многократныя опредѣленія критической температуры чистаго сѣрнистаго ангидрида. Въ нижеслѣдующей таблицѣ приведены тѣ изъ нихъ, въ которыхъ менискъ исчезалъ въ средней части трубки (опыты при критическомъ наполненіи). Среднимъ числомъ получается изъ этихъ опредѣленій критическая температура чистаго сѣрнистаго ангидрида равной 156,67°, или по приведеніи къ нормальному термометру: **157,26°±0,2°.**

Данныя, имѣющіяся въ литературѣ относительно критической температуры сѣрнистаго ангидрида, расходятся довольно сильно между собою, какъ видно изъ таблицы 26.

Таблица 25.

Сѣрнистый ангидридъ.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	ϑ_1	ϑ_2	ϑ
⟵⟶182	0,39	156,73	156,69	156,71
⟵⟶188	0,37	156,63	156,63	156,63
⟵⟶194	0,38	156,69	156,68	156,68
⟵⟶206	0,38	156,65	156,62	156,63
⟵⟶212	0,37	156,70	156,70	156,70
⟵⟶304	0,39	156,77	156,70	156,73
⟵⟶330	0,38	156,61	156,61	156,61
				ϑ_0=156,67

ТАБЛИЦА 26.

Критическая температура сѣрнистаго ангидрида.

Авторъ	Годъ.	ϑ_0
Заіончевскій [1] . . . . , .	*1879*	155,4
Ладенбургъ [2]	*1878*	157—161
Дріонъ [3]	*1859*	157,0
Клэркъ [4]	*1880*	157,0
Жукъ [5]	*1881*	155,0
Кальетэ и Матіасъ [6].	*1887*	156,0

Изъ всѣхъ приведенныхъ результатовъ получается въ среднемъ:

$$\vartheta = 156,6,$$

результатъ, довольно близко подходящій къ полученному мною.

2. Растворы. Далѣе произведены опыты съ растворами, которыхъ результаты помѣщены въ нижеслѣдующихъ таблицахъ. Относительно обозначеній см. стр. 769 и 774. Температуры показаны по отношенію къ примѣненному термометру съ дѣленіями въ $^1/_{10}$ доли градуса. Поправка на нормальный термометръ не произведена.

Относительно среднихъ величинъ для K см. стр. 924. Точки плавленія, заключенныя въ скобки, взяты изъ «таблицъ» Ландольта и Бернштейна.

ТАБЛИЦА 27.

Трифенилметанъ $CH(C_6H_5)_3$; мол. вѣсъ 244; т. пл. 91,9° (92°).

I.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↘ 162	0,34	—	—	156,70	—	—
↓ 163	0,34	0,477	0,00195	158,96	2,26	1160
↘ 165	0,35	0,779	0,00319	160,49	3,79	1190
↘ 164	0,36	1,38	0,00564	162,57	5,87	1040

[1]) Заіончевскій, Bbl. 3, 741 (*1879*).
[2]) Ladenburg, Berl. Ber. 11, 818 (*1878*).
[3]) Drion, An. ch. et phys. [3], 56, 221 (*1859*).
[4]) Clark, Phil. Mag. [5] 10, 149 (*1880*).
[5]) Жукъ, Ж. Р. Ф. О. 412 [2] 13, (*1881*).
[6]) Cailletet et Mathias, C. R. 104, 1563 (*1887*).

Таблица 27.

II.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→182	0,39	—	—	156,71	—	—
↗ 186	0,41	0,499	0,00205	158,34	1,63	798
↗ 184	0,39	0,595	0,00244	158,65	1,94	796
↗ 183	0,41	0,857	0,00351	159,31	2,60	740
↑ 185	0,43	1,60	0,00658	161,18	4,47	681
↑ 187	0,46	2,42	0,00993	162,45	5,74	578

III.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→250	0,35	—	—	156,72	—	—
←→254	0,38	0,615	0,00252	159,06	2,34	928
←→262	0,38	1,000	0,00410	160,60	3,88	946
←→265	0,40	1,545	0,00633	162,65	5,93	939
←→266	0,40	2,092	0,00858	164,50	7,78	908
←→275	0,41	2,680	0,01098	166,84	10,12	921 [1])
						K=928

Растворы окрашены въ зеленоватый цвѣтъ. Такъ какъ точка плав. согласовалась съ данной въ литературѣ, то препаратъ признанъ былъ чистымъ. Послѣ выполненія опытовъ появилась работа Ульмана [2]): оказалось, что употребленный мною препаратъ даетъ окрашиваніе съ сѣрной кислотой. Чистый препаратъ, полученный П. И. Вальденомъ, показалъ точку плавленія 95°. Съ этимъ препаратомъ произведены слѣдующія опредѣленія:

[1]) Получено посредствомъ интерполяціи изъ табл. 44.

[2]) Ullman, Berl. Ber. 35, 1810. (*1902*).

Таблица 27.

IV.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→385	0,38	—	—	156,81	—	—
←→386	0,38	0,356	0,00146	157,99	1,18	808
←→387	0,39	0,882	0,00361	159,52	2,71	750
←→388	0,39	1,77	0,00728	162,27	5,46	750
						K=769

Таблица 28.

Нафталинъ $C_{10}H_8$, мол. вѣс. 128; т. плав. 81° (79,2°).

I.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↘ 162	0,34	—	—	156,70	—	—
↘ 170	0,34	0,280	0,00218	157,67	0,97	444
↘ 171	0,34	0,950	0,00743	159,10	2,40	324
↘ 169	0,36	1,38	0,0108	160,68	3,98	370

II.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→194	0,38	—	—	156,68	—	—
↗ 195	0,40	0,462	0,00361	157,82	1,14	315
↗ 197	0,41	0,911	0,00711	159,12	2,44	343
↗ 199	0,41	1,31	0,0103	160,20	3,52	344
↑ 196	0,45	1,52	0,0119	159,69	3,01	253
↑ 198	0,44	2,00	0,0156	161,35	4,67	299

III.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←——→277	0,36	—	—	156,70	—	—
←——→282	0,39	0,427	0,00334	158,05	1,35	405
←——→287	0,37	1,216	0,00950	160,58	3,88	408
←——→297	0,39	1,936	0,01513	162,63	5,93	392
295	0,39	2,464	0,01925	164,28	7,58	394 [1])
						k=400

Цвѣтъ растворовъ зеленый.

Таблица 29.

Антраценъ $C_{14}H_{10}$; мол. вѣсъ 178; т. пл. 204° (200°); перекристаллизованъ изъ спирта.

I.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↘ 162	0,34	—	—	156,70	—	—
↓ 167	0,34	1,01	0,00567	162,29	5,59	986
↘ 166	0,34	1,10	0,00619	161,61	4,91	792
↘ 168	0,36	1,37	0,00771	163,76	7,06	916

II.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←——→188	0,37	—	—	156,63	—	—
←——→192	0,39	0,199	0,00112	157,42	0,79	705
←——→189	0,39	0,352	0,00198	157,89	1,26	637
↗ 190	0,40	0,860	0,00483	159,87	3,24	670
↗ 193	0,43	1,33	0,00750	161,06	4,43	592
↑ 191	0,43	1,41	0,00794	161,46	4,83	608

[1]) Получено посредствомъ интерполяціи изъ табл. 45.

III.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
⟷304	0,38	—	—	156,69	—	—
⟷305	0,37	0,445	0,00250	158,65	1,96	783
⟷310	0,39	0,944	0,00531	160,60	3,91	738
⟷320	0,40	1,477	0,00830	162,68	5,99	722 [1]
⟷323	0,40	2,113	0,01186	165,47	8,78	739
⟷329	0,40	2,478	0,01393	166,58	9,89	710
						K=738

Трудно растворимъ на холоду, легко при нагрѣваніи, растворы окрашены въ оранжевый цвѣтъ, который остается безъ перемѣны выше крит. темп.

Таблица 30.

Фенатренъ $C_{10}H_{14}$; мол. вѣсъ 178, т. пл. 101° (100°).

I.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
⟷249	0,36	—	—	156,62	—	—
⟷237	0,39	0,787	0,00443	159,81	3,19	721
⟷238	0,39	1,33	0,00746	162,13	5,51	738
↗ 239	0,41	1,82	0,01023	163,17	6,55	641

II.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↗ 361	0,41	—	—	156,66	—	—
↗ 362	0,41	0,631	0,00355	158,72	2,06	581
↑ 364	0,46	0,760	0,00428	157,99	1,33	310
↑ 363	0,44	1,59	0,00893	160,40	3,74	419
↑ 366	0,54	1,66	0,00931	155,70	−0,96	—
↑ 365	0,48	1,82	0,0103	160,61	3,95	—
						K=729

Растворы окрашены въ желтый цвѣтъ.

[1]) Получено посредствомъ интерполяціи изъ табл. 46.

Таблица 31.

Камфора $C_{10}H_{16}O$; мол. вѣсъ 152; т. пл. 174° (175°).

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
⟷249	0,36	—	—	156,59	—	—
⟷247	0,38	0,991	0,00652	159,34	2,75	421
↗ 248	0,39	1,08	0,00711	159,51	2,92	411
↗ 246	0,40	1,83	0,0120	161,35	4,76	396
						K=421

Растворы безцвѣтны.

Таблица 32.

Дифениламинъ $NH(C_6H_5)_2$; мол. вѣсъ 169; точка пл. 55° (54°)

I.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↘ 181	0,33	—	—	156,70	—	—
↓ 173	0,34	0,587	0,00347	160,25	3,55	1020
↘ 174	0,36	1,06	0,00628	162,37	5,67	902
↘ 172	0,37	1,80	0,0106	165,96	9,26	869

II.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
⟷200	0,39	—	—	156,70	—	—
↑ 202	0,43	0,344	0,00204	157,76	1,06	520
↑ 203	0,43	0,880	0,00521	159,76	3,06	587
↑ 204	0,45	1,30	0,00769	160,73	4,03	524
↑ 201	0,45	1,30	0,00771	160,26	3,56	462
↑ 205	0,47	2,95	0,0175	165,42	8,72	500
						K=775

Растворы окрашены въ красно-бурый цвѣтъ, при нагрѣваніи окраска переходитъ въ ясно-желтую, причемъ вблизи критической темп. паръ становится тоже окрашеннымъ. Цвѣтъ раствора не мѣняется при переходѣ черезъ крит. темп.

Таблица 33.

α-Нафтиламинъ $NH_2(C_{10}H_7)$; мол. вѣс. 142; т. пл. 50,6° (50°).

I.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→181	0,33	—	—	156,70	—	—
↓ 179	0,33	0,218	0,00152	158,14	1,44	946
↘ 180	0,36	1,02	0,00711	162,70	6,00	843
↘ 178	0,38	2,52	0,0176	170,25	13,55	769

II.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%		ϑ	Δ	K
←→212	0,37	—	—	156,70	—	—
↗ 213	0,40	0,461	0,00322	158,81	2,11	655
↑ 215	0,42	0,733	0,00513	159,78	3,08	601
↑ 214	0,43	1,10	0,00769	161,08	4,38	570
↑ 216	0,43	1,34	0,00938	162,29	5,59	596
↑ 217	0,46	1,74	0,0122	162,65	5,95	489
						K=712

Растворы окрашены въ красно-бурый цвѣтъ; выше крит. темп. окраска не перемѣняется.

Таблица 34.

β-Нафтиламинъ $NH_2(C_{10}H_7)$; мол. вѣсъ 142; т. пл. 113° (112°).

I.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→218	0,36	—	—	156,66	—	—
↗ 219	0,40	0,344	0,00240	158,29	1,63	679
←→220	0,38	0,679	0,00474	160,44	3,78	796
←→221	0,39	1,26	0,00879	163,41	6,75	769

Таблица 34.

II.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↑ 331	0,40	—	—	156,86	—	—
↑ 333	0,42	0,679	0,00474	159,50	2,64	556
↑ 332	0,41	0,755	0,00528	160,05	3,19	603
↑ 334	0,46	0,940	0,00656	159,62	2,76	421
↑ 336	0,46	1,83	0,0128	163,41	6,55	511
↑ 335	0,47	2,11	0,0147	164,28	7,42	503
						K=782

Растворы окрашены, какъ растворы α-нафтиламина: см. табл. 33.

Таблица 35.

Резорсинъ $C_6H_4(OH)_2$; мол. вѣсъ 110; т. пл. 110,6° (110°).

I.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→ 218	0,36	—	—	156,65	—	—
↗ 228	0,41	0,655	0,00596	159,99	3,34	561
←→ 229	0,38	1,22	0,0111	163,89	7,24	650
↗ 230	0,41	1,78	0,0161	166,26	9,61	594

II.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↑ 343	0,42	—	—	156,54	—	—
↑ 344	0,42	0,596	0,00542	159,57	3,03	559
↗ 345	0,41	1,21	0,0110	162,91	6,37	580
↑ 346	0,44	1,51	0,0138	161,62	5,08	369
↑ 347	0,45	2,43	0,0221	167,64	11,10	503
↑ 348	0,46	2,62	0,0239	168,03	11,49	482
						K=650

Трудно растворимъ на холоду, легко при нагрѣваніи. Горячій растворъ выдѣляетъ при охлажденіи прекрасныя иглы резорсина. Растворы окрашены въ желто-зеленый цвѣтъ.

Таблица 36.

Гидрохинонъ $C_6H_4(OH)_2$; мол. вѣсъ 110; точка пл. 169,5° (169°).

I.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→218	0,36	—	—	156,66	—	—
←→222	0,38	0,889	0,00808	162,09	5,43	671
↗ 223	0,40	1,22	0,0111	163,26	6,60	594
↗ 224	0,41	2,18	0,0198	167,90	11,24	567

II.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↑ 337	0,41	—	—	156,59	—	—
↑ 338	0,43	0,918	0,00836	161,03	4,44	531
↑ 339	0,43	1,69	0,0153	164,15	7,56	493
↑ 340	0,46	2,05	0,0187	165,83	9,24	495
↑ 341	0,45	2,41	0,0219	167,92	11,33	517
↑ 342	0,47	3,35	0,0304	170,85	14,26	468
						$K=671$

Трудно растворимъ на холоду; растворы окрашены въ желто-зеленый цвѣтъ.

Таблица 37.

α-Нафтолъ $C_{10}H_7(OH)$; мол. вѣсъ 144, т. пл. 91° (94°).

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→249	0,36	—	—	156,60	—	—
←→243	0,37	0,510	0,00331	159,17	2,57	774
←→244	0,39	0,935	0,00607	160,79	4,19	690
←→245	0,40	1,86	0,0121	164,70	8,10	670
						K=711

Растворы окрашены въ желтый цвѣтъ.

Таблица 38.

β-Нафтолъ $C_{10}H_7(OH)$; мол. вѣс. 144; т. пл. 122° (122°).

I.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↘ 181	0,33	—	—	156,70	—	—
↓ 176	0,34	0,410	0,00284	159,45	2,75	966
↘ 175	0,35	1,32	0,00916	164,70	8,00	873
↓ 177	0,36	1,49	0,0104	164,55	7,85	757

II.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→206	0,38	—	—	156,63	—	—
↗ 209	0,41	0,241	0,00167	157,71	1,08	644
↗ 210	0,40	0,503	0,00349	158,91	2,28	653
↗ 211	0,40	0,574	0,00399	159,17	2,54	637
↗ 208	0,42	0,713	0,00495	159,46	2,83	571
↑ 207	0,48	1,52	0,0105	160,72	4,09	388
						K=701

Растворы окрашены въ желтый цвѣтъ.

Таблица 39.

Бензилъ $C_2O_2(C_6H_5)_2$; мол. вѣсъ 210; т. пл. 88° (95°).

I.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
⟷249	0,36	—	—	156,63	—	—
⟷234	0,38	0,698	0,00333	159,61	2,98	896
⟷235	0,39	1,27	0,00607	162,16	5,53	912
⟷236	0,40	2,06	0,00982	165,80	9,17	933

II.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↗ 355	0,41	—	—	156,62	—	—
↑ 356	0,43	0,916	0,00435	159,69	3,07	706
↑ 357	0,43	0,975	0,00464	159,65	3,03	653
↑ 358	0,45	1,34	0,00635	160,44	3,82	601
↑ 360	0,45	1,51	0,00718	160,81	4,19	583
↑ 359	0,48	2,38	0,0113	161,87	5,25	464
						K=914

Растворы окрашены въ желтоватый цвѣтъ. Въ виду большой разницы точки плавленія отъ указанной въ литературѣ произведенъ рядъ опредѣленій съ чистымъ препаратомъ, точка плавленія котораго: 94°.

III.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
⟷385	0,38	—	—	156,81	—	—
⟷389	0,38	0,978	0,00446	160,45	3,64	782
⟷390	0,39	1,96	0,00932	164,15	7,34	787
⟷391	0,39	2,28	0,01086	165,87	8,76	805
						K=791

Таблица 40.

Антрахинонъ $C_{14}H_8O_2$; мол. вѣсъ 208.

I.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
⟷ 218	0,36	—	—	156,64	—	—
⟷ 231	0,38	0,644	0,00310	159,76	3,12	1008
⟷ 232	0,39	0,879	0,00423	160,71	4,07	963
↗ 233	0,42	1,73	0,00830	163,19	6,55	789

II.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↑ 349	0,40	—	—	156,61	—	—
↗ 350	0,40	0,552	0,00265	158,77	2,16	815
↑ 351	0,42	1,13	0,00542	160,85	4,24	783
↑ 352	0,44	1,76	0,00845	162,35	5,74	679
↑ 354	0,45	2,24	0,0108	163,63	7,02	650
↑ 353	0,47	2,80	0,0135	164,80	8,19	607
						$K=985$

Трудно растворимъ на холоду, легко при нагрѣваніи. Растворы окрашены въ зеленоватый цвѣтъ.

Таблица 41.

Метиловый эфиръ *d*-винной кислоты $C_2H_2(OH)_2(COOCH_3)_2$; мол. вѣсъ 178; т. пл. 46° (48°); т. кип. 170°.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
⟷ 249	0,36	—	—	156,61	—	—
⟷ 240	0,38	0,467	0,00262	158,50	1,89	721
↗ 241	0,41	2,90	0,0163	168,09	11,48	704
⟷ 242	0,40	2,94	0,0165	168,67	12,06	731
						$K=726$

Трудно растворимъ на холоду; растворы безцвѣтны.

Таблица 42.

Мочевина $CO(NH_2)_2$; мол. вѣсъ 60,1; т. пл. 131,8° (132°).

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
⟵⟶218	0,36	—	—	156,65	—	—
⟵⟶226	0,39	0,631	0,0105	> 160,42	3,77	> 359
⟵⟶225	0,40	1,19	0,0197	> 160,80	4,15	> 210
↗ 227	0,41	2,34	0,0390	> 165,0	8,35	> 214
						K > 359

Растворы безцвѣтны и сохраняются при обыкновенной температурѣ продолжительное время безъ видимаго измѣненія.

При нагрѣваніи однако появляется вблизи критической температуры другой жидкій слой, при чемъ критическая температура постоянно падаетъ; паденіе тѣмъ скорѣе, чѣмъ больше концентрація раствора. Въ таблицахъ указана поэтому первая температура, наблюденная при скоромъ нагрѣваніи.

При охлажденіи растворъ остается мутнымъ, выдѣлившійся жидкій слой затвердѣваетъ. Это указываетъ, что въ растворѣ произошла полная и необратимая реакція.

Результаты опредѣленій критической температуры растворовъ въ сѣрнистомъ ангидридѣ являются полнымъ отраженіемъ результатовъ, полученныхъ для растворовъ въ амміакѣ:

Прибавленіе трудно летучаго вещества значительно повышаетъ критическую температуру растворителя: это повышеніе въ растворахъ въ сѣрнистомъ ангидридѣ гораздо больше (примѣрно въ 3 раза), чѣмъ въ амміакѣ; если полученные результаты изобразить графически, откладывая на оси абсциссъ концентраціи, а на оси ординатъ критическую температуры растворовъ (см. рис. 9 табл. VIII), то точки, соотвѣтствующія исчезновенію мениска въ средней части трубки, приходятся на прямой, между тѣмъ какъ тѣ трубки, въ которыхъ менискъ исчезалъ внизу, даютъ точки, лежащія надъ прямой, а тѣ, гдѣ онъ исчезалъ вверху, даютъ точки, лежащія ниже прямой; слѣдовательно, и здѣсь подтверждается фактъ, установленный раньше для

растворовъ въ амміакѣ: чѣмъ меньше степень наполненія, тѣмъ выше температура исчезновенія мениска; истинная критическая температура находится между критическими температурами наполненій бóльшихъ и меньшихъ, чѣмъ критическое; коэффиціенты концентраціи, вычисленные на основаніи формулы (1), стр. 787, независимы отъ концентраціи растворовъ.

Въ таблицѣ 43 на страницѣ 914 сопоставлены коэффиціенты, полученные для растворовъ въ сѣрнистомъ ангидридѣ. Для сравненія къ нимъ присоединены и коэффиціенты въ амміакѣ. Въ послѣднемъ столбцѣ таблицы указано отношеніе обоихъ коэффиціентовъ для каждаго вещества.

Что касается молекулярныхъ вѣсовъ изслѣдованныхъ веществъ, то слѣдуетъ упомянуть о томъ, что неэлектролиты показываютъ при -8° нормальныя повышенія точки кипѣнія сѣрнистаго ангидрида; «молекулярное повышеніе» равно для этого растворителя 15,0 [1]).

Обзоръ чиселъ, помѣщенныхъ въ таблицѣ 43, показываетъ, что и по отношенію къ сѣрнистому ангидриду изслѣдованныя вещества можно раздѣлить на три группы.

Къ первой принадлежатъ вещества легко летучія: нафталинъ и камфора; $K=400-421$.

Ко второй принадлежатъ вещества, коэффиціентъ концентраціи которыхъ заключенъ въ предѣлахъ отъ 650 до 782; это самый многочисленный классъ, обнимающій углеводороды: антраценъ и фенантренъ, затѣмъ всѣ безъ исключенія амины и алкоголи и наконецъ: метиловый эфиръ винной кислоты, единственный представитель этого ряда соединеній, который былъ подвергнутъ изслѣдованію; большинство коэффиціентовъ не много разнится отъ средней величины— $K=724$.

Къ третьей группѣ принадлежатъ вещества съ самымъ большимъ коэффиціентомъ: $K=914-985$; это трифенилметанъ, бензилъ и антрахинонъ; слѣдуетъ однако замѣтить, что изъ этихъ трехъ соединеній два первыя оказались, къ сожалѣнію—на основаніи опредѣленій точки плавленія—не совсѣмъ чистыми (ср. примѣчанія къ табл. 27 и 39); точка плавленія антрахинона лежитъ слишкомъ высоко и не была поэтому опредѣлена.

Общій выводъ изъ этихъ данныхъ таковъ: для сѣрнистаго ангидрида подтверждается съ гораздо большей точностью, чѣмъ для

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 39, 568 (*1902*).

*

Таблица 43.

Сопоставленіе коэффиціентовъ концентраціи.

Вещество.	Формула.	Мол. вѣсъ.	K въ NH_3	K въ SO_2	$\frac{K_{SO_2}}{K_{NH_3}}$
A. Углеводороды.					
1. Дифенилметанъ . .	$CH_2(C_6H_5)_2$	168	166	—	—
2. Трифенилметанъ .	$CH(C_6H_5)_3$	244	275	769	3,37
3. Нафталинъ . . .	$C_{10}H_8$	128	114	(400)	3,51
4. Антраценъ . . .	$C_{14}H_{10}$	178	212	738	3,51
5. Фенантренъ . . .	$C_{14}H_{10}$	178	202	729	3,61
				745	
B. Амины.					
6. Дифениламинъ . .	$NH(C_6H_5)_2$	169	231	775	3,35
7. α-Нафтиламинъ . .	$NH_2(C_{10}H_7)$	143	213	712	3,34
8. β-Нафтиламинъ . .	$NH_2(C_{10}H_7)$	143	234	782	3,34
				756	
C. Алкоголи.					
9. Резорсинъ. . . .	$C_6H_4(OH)_2$	110	<318	650	$>2,04$
10. Гидрохинонъ. . .	$C_6H_4(OH)_2$	110	—	671	—
11. α-Нафтолъ . . .	$C_{10}H_7(OH)$	144	>219	711	$<3,25$
12. β-Нафтолъ . . .	$C_{10}H_7(OH)$	144	280	701	2,51
				683	
D. Кетоны.					
13. Бензилъ . . .	$C_2O_2(C_6H_5)_2$	210	391	791	2,34
14. Антрахинонъ . .	$C_{14}H_8O_2$	208	>323	985	$<3,05$
15. Камфора . . .	$C_{10}H_{16}O$	152	81	(421)	5,20
E. Эфиры.					
16. Эфиръ винной кисл.	$C_2H_2(OH)_2(COOCH_3)_2$	178	403	726	1,80
F. Амиды кислотъ.					
17. Мочевина	$CO(NH_2)_2$	60,1	213	>359	$>1,68$

растворовъ въ амміакѣ, независимость молекулярнаго повышенія критической температуры отъ природы растворeннаго вещества. Вещества легко летучія составляютъ, однако, и здѣсь исключеніе изъ общаго результата.

Что касается разницъ коэффиціентовъ второй группы веществъ отъ средней величины (724), то ихъ можно покамѣстъ всецѣло приписать погрѣшностямъ опыта; въ этомъ отношеніи я могу сослаться на то обстоятельство, что подобныя разницы случаются и въ практикѣ опредѣленій молекулярнаго вѣса по методу кипѣнія, который, безъ сомнѣнія, лучше выработанъ и легче примѣнимъ [1]).

Среднимъ числомъ изъ вышеприведенныхъ данныхъ получается коэффиціентъ концентраціи для растворовъ въ сѣрнистомъ ангидридѣ:

$$K = 724,$$

между тѣмъ какъ для амміака получено было нами число 219. Отношеніе обоихъ чиселъ:

$$\frac{K_{SO_2}}{K_{NH_3}} = 3,3,$$

отношеніе же молекулярныхъ вѣсовъ сѣрнистаго ангидрида и амміака равно 3,74. Многія изъ чиселъ, приведенныхъ въ послѣднемъ столбцѣ таблицы 43, близко подходятъ къ этой величинѣ. Если это совпаденіе не считать случайнымъ, то слѣдуетъ заключить, что:

«повышеніе критической температуры, вызываемое раствореніемъ одной граммолекулы вещества въ 100 граммолекулахъ какого-нибудь растворителя, есть величина постоянная, не зависящая ни отъ природы растворeннаго вещества, ни отъ природы растворителя».

Однако я охотно сознаюсь, что приведенный выше экспериментальный матеріалъ слишкомъ еще скуденъ и обремененъ слишкомъ большими ошибками опыта для того, чтобы этотъ послѣдній результатъ считать несомнѣннымъ.

---

[1]) Beckmann, Fuchs und Gernhardt, Zeitschr. phys. Chem. 18, 473 (*1895*).

3. Вліяніе степени наполненія. Въ виду большого удобства манипулированія съ сѣрнистымъ ангидридомъ оказалось въ этомъ случаѣ возможнымъ подвергнуть вліяніе степени наполненія на критическую температуру растворовъ систематическому изслѣдованію. Слѣдовало приготовить рядъ трубочекъ одинаковой концентраціи но различной степени наполненія и опредѣлить для каждой изъ нихъ температуру исчезновенія мениска. Эта задача разрѣшена слѣдующимъ образомъ.

Въ трубки приблизительно равнаго діаметра вводилось изслѣдуемое вещество въ различномъ количествѣ, всякій разъ опредѣленномъ взвѣшиваніемъ. Вычислялось количество растворителя, требуемое для достиженія одинаковой концентраціи раствора во всѣхъ трубкахъ. Трубки взвѣшивались на точныхъ вѣсахъ, съуживались въ мѣстѣ, предназначенномъ для запайки, какъ показано на рис. 4 табл. VI и снабжались каучуковой трубочкой и зажимомъ. Приспособленная такимъ образомъ трубка вводилась посредствомъ деревянной пробки въ шейку колбочки и уравновѣшивалась на вѣсахъ для тарированія (съ точностью до 0,01 гр.); на чашку вѣсовъ клался при взвѣшиваніи еще узенькій капилляръ. Затѣмъ конденсировался въ трубкѣ сѣрнистый ангидридъ обыкновеннымъ образомъ. Когда количество растворителя казалось достаточнымъ, зажимъ закрывался, трубочка вынималась изъ охладительной смѣси, вытиралась весьма тщательнымъ образомъ и вставлялась снова въ шейку колбу. Свободное отверстіе каучуковой трубки закрывалось капилляромъ, колба съ трубочкой ставилась на чашку вѣсовъ и избытокъ сѣрнистаго ангидрида выпускался медленной струей до тѣхъ поръ, пока желаемый вѣсъ не установился. Тогда трубочка запаивалась въ съуженномъ мѣстѣ и взвѣшивалась еще разъ на точныхъ вѣсахъ.

Благодаря капилляру, испареніе сѣрнистаго ангидрида происходило очень спокойно, съ поверхности жидкости: потеря раствореннаго вещества была при такой постановкѣ опыта совершенно исключена, по крайней мѣрѣ въ опытахъ съ трифенилметаномъ и нафталиномъ. Желаемая концентрація устанавливалась такимъ образомъ съ приближеніемъ до 2% имѣющагося количества растворителя. Эта концентрація помѣщена въ заглавіи каждой серіи опытовъ, какъ «средняя концентрація». Кромѣ того въ третьемъ и четвертомъ столбцѣ таблицъ ($\%$ и n) указана точная концентрація каждой трубочки, опредѣленная взвѣшиваніемъ ея до и послѣ опыта. Въ столбцѣ Δ указана величина повышенія критической темпера-

туры, дѣйствительно наблюдаемая; для сравненія величина эта переведена на среднюю концентрацію растворовъ, поставленную въ заглавіи: если n—точная концентрація данной трубки, а n'—средняя концентрація всего ряда, то

$$\Delta_{\text{испр.}} = \frac{\Delta}{n} n'.$$

Такой расчетъ не долженъ внушать сомнѣній, такъ какъ: во-первыхъ разницы между дѣйствительной и средней концентраціей растворовъ не велики, а во-вторыхъ, какъ оказывается изъ сравненія данныхъ для K, пропорціональность повышенія критической температуры и концентраціи относится не только къ критическому наполненію, но—въ извѣстныхъ предѣлахъ—имѣетъ силу вообще для данной степени наполненія. Перечисленныя на среднюю концентрацію величины повышенія показаны въ предпослѣднемъ столбцѣ ($\Delta_{\text{испр.}}$

Вышеописанный методъ оказался непригоднымъ для антрацена. Это вещество почти нерастворимо въ сѣрнистомъ ангидридѣ при обыкновенной температурѣ. Поэтому при выпариваніи на вѣсахъ, вмѣсто спокойнаго испаренія съ поверхности жидкости, замѣчается кипѣніе раствора; при этомъ уносятся частички раствореннаго вещества, которыя при внимательномъ разсматриваніи можно различить въ капиллярѣ [1]). Вслѣдствіе этого наполненіе трубокъ совершалось въ этомъ случаѣ по объему, т. е. по разсчитанной длинѣ столба жидкости. Потому-то точныя концентраціи въ этомъ случаѣ и разнятся болѣе, чѣмъ въ другихъ случаяхъ отъ среднихъ концентрацій. Однако и тутъ переведеніе повышеній критической температуры не можетъ внушать сомнѣнія, въ виду соображеній, высказанныхъ выше.

Относительно обозначеній отсылаемъ читателя къ указаніямъ, даннымъ на стр. 769 и 774. Ради полноти въ таблицахъ помѣщены и нѣкоторые изъ раньше выполненныхъ опытовъ, насколько концентраціи тогда примѣненныя подходили къ даннымъ. Числа, напечатанныя курсивомъ, обозначаютъ, что въ этихъ опытахъ менискъ исчезалъ по серединѣ трубки.

---

[1]) Эти подозрительные опыты обозначены въ таблицѣ звѣздочкой *).

Таблица 44.

Трифенилметанъ $CH(C_6H_5)_3$; мол. в. 244; т. пл. 91,8° (92°).
Средняя концентрація 0,615% = 0,00252 мол. на 100 гр. растворителя.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ испр.	K
←→250	0,35	—	—	156,74	156,70	156,72	—	—	—
↓ 252	0,33	0,616	0,00252	159,95	159,80	159,87	3,15	3,14	1248
↓ 163	0,34	0,477	0,00195	159,00	158,96	158,98	2,26	2,92	1160
←→*254*	*0,38*	0,615	0,00252	159,09	159,04	159,06	2,34	2,34	*928*
↗ 184	0,39	0,595	0,00244	158,70	158,62	158,66	1,94	2,00	796
↗ 251	0,40	0,617	0,00253	158,99	158,91	158,95	2,23	2,23	881
↗ 186	0,41	0,499	0,00205	158,41	158,30	158,35	1,63	2,01	798
↑ 253	0,44	0,609	0,00250	158,30	158,20	158,25	1,53	1,54	613
↑ 255	0,44	0,613	0,00251	158,40	158,19	158,29	1,57	1,57	625

Средняя концентрація 1,000% = 0,00410 мол. на 100 гр. растворителя.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ испр.	K
←→250	0,35	—	—	156,74	156,70	156,72	—	—	—
↓ 257	0,30	1,007	0,00413	163,99	163,50	163,74	7,02	6,97	1702
←→*261*	*0,38*	0,997	0,00409	160,61	160,60	160,60	3,88	3,89	*949*
←→*262*	*0,38*	1,000	0,00410	160,60	160,60	160,60	3,88	3,88	*946*
↗ 259	0,41	1,012	0,00415	160,29	160,22	160,25	3,53	3,53	851
↑ 183	0,41	0,857	0,00351	159,33	159,31	159,32	2,60	3,03	740
↑ 260	0,44	1,001	0,00410	159,20	159,00	159,10	2,38	2,38	580

Таблица 44.

Средняя концентрація 1,545°/₀=0,00633 мол. на 100 гр. растворителя.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	°/₀	n	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ испр.	K
←→276	0,36	—	—	156,72	156,70	156,71	—	—	—
↓ 258	0,31	1,561	0,00640	168,88	168,08	168,48	11,77	11,65	1841
↓ 263	0,33	1,552	0,00628	166,60	165,81	166,20	9,49	9,57	1512
↘ 164	0,36	1,380	0,00564	162,62	162,54	162,58	5,87	6,58	1040
↘ 256	0,37	1,553	0,00636	163,29	163,20	163,24	6,53	6,50	1027
←→*265*	*0,40*	1,545	0,00633	162,71	162,60	162,65	5,94	5,94	*939*
↗ 264	0,41	1,553	0,00637	162,02	161,99	162,00	5,29	5,26	832
↑ 185	0,43	1,600	0,00658	161,19	161,18	161,18	4,47	4,31	681

Средняя концентрація 2,092°/₀=0,00858 мол. на 100 гр. растворителя.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	°/₀	n	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ испр.	K
←→276	0,36	—	—	156,72	156,70	156,71	—	—	—
↓ 269	0,34	2,110	0,00865	168,28	167,82	168,05	11,34	11,24	1311
↓ 270	0,35	2,104	0,00862	169,38	168,89	169,13	12,42	12,35	1440
↓ 274	0,36	2,298	0,00942	168,40	168,05	168,22	11,51	10,48	1222
↘ 267	0,39	2,089	0,00856	165,00	165,00	165,00	8,29	8,30	968
←→*266*	*0,40*	2,092	0,00857	164,50	164,50	164,50	7,79	7,79	*908*

Средняя концентрація 2,680°/₀=0,01098 мол. на 100 гр. растворителя.

№	$\frac{r_1}{v_2}$	°/₀	n	ϑ	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ испр.	K
←→276	0,36	—	—	156,72	156,70	156,71	—	—	—
↓ 273	0,33	2,749	0,01127	178,22	177,32	177,77	21,06	20,52	1869
↓ 268	0,34	2,671	0,01094	173,89	173,20	173,54	16,83	16,89	1538
↓ 271	0,35	2,729	0,01118	173,35	172,53	172,94	16,23	15,93	1451
↗ 275	0,42	2,680	0,01098	165,65	165,61	165,63	8,92	8,92	812
↗ 272	0,42	2,794	0,01145	165,91	165,90	165,90	9,19	8,81	803
↑ 187	0,46	2,420	0,00993	162,55	162,35	162,45	5,74	6,35	578

ТАБЛИЦА 45.

Нафталинъ $C_{10}H_8$; мол. вѣсъ 128; т. пл. 81° (79,2°).

Средняя концентрація 0,427°/₀=0,00334 мол. на 100 гр. растворителя.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	°/₀	n	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ испр.	K
←→277	0,36	—	—	156,71	156,71	156,71	—	—	—
↓ 280	0,32	0,427	0,00333	158,19	158,10	158,14	1,43	1,43	428
←→*282*	*0,39*	0,427	0,00334	158,10	158,02	158,06	1,35	1,35	*405*
↗ 283	0,40	0,425	0,00332	157,99	157,93	157,96	1,25	1,25	376
↗ 195	0,40	0,462	0,00361	157,84	157,87	157,85	1,14	1,05	315
↑ 281	0,47	0,451	0,00353	157,25	157,05	157,15	0,44	0,42	125
↑ 279	0,63	0,437	0,00341	141,67	141,33	141,50	15,21	14,87	4460

Средняя концентрація 1,216°/₀=0,00950 мол. на 100 гр. растворителя.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	°/₀	n	ϑ_4	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ испр.	K
←→277	0,36	—	—	156,71	156,71	156,71	—	—	—
↓ 278	0,26	1,238	0,00967	161,48	161,16	161,32	4,61	4,53	476
↓ 284	0,31	1,211	0,00946	161,71	161,30	161,50	4,79	4,81	507
↓ 286	0,32	1,207	0,00943	161,57	161,25	161,41	4,70	4,73	498
↘ 169	0,36	1,380	0,01080	160,72	160,66	160,69	3,98	3,52	370
←→*287*	*0,37*	1,216	0,00950	160,60	160,59	160,59	3,88	3,88	*408*
←→*285*	*0,38*	1,187	0,00927	160,51	160,43	160,47	3,76	3,85	*405*
↗ 288	0,39	1,199	0,00937	160,42	160,41	160,41	3,70	3,75	394
↗ 292	0,40	1,192	0,00931	160,23	160,13	160,18	3,47	3,54	372
↗ 199	0,41	1,310	0,01030	160,24	160,23	160,23	3,52	3,27	344
↑ 294	0,42	1,210	0,00945	160,07	159,85	159,96	3,25	3,27	344
↑ 296	0,50	1,210	0,00945	157,78	157,39	157,58	0,87	0,87	92
↑ 289	0,63	1,225	0,00957	144,25	144,57	144,41	—12,30	—12,22	—1285

Таблица 45.

Средняя концентрація 1,936% = 0,01513 мол. на 100 гр. растворителя.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ испр.	K
⟷ 303	0,36	—	—	156,70	156,69	156,69	—	—	—
↘ 291	0,37	1,941	0,01517	163,08	163,07	163,07	6,38	6,37	421
⟷ *297*	*0,39*	1,936	0,01513	162,65	162,59	162,62	5,93	5,93	*392*
↗ 293	0,40	1,916	0,01497	162,29	162,29	162,29	5,60	5,66	374
↗ 290	0,43	1,931	0,01509	161,90	161,72	161,81	5,12	5,14	340
↗ 299	0,44	1,936	0,01512	161,39	161,20	161,29	4,60	4,60	304
↑ 198	0,44	2,000	0,01560	161,39	161,33	161,36	4,67	4,52	299

Средняя концентрація 2,464% = 0,01925 мол. на 100 гр. растворителя.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ испр.	K
⟷ 303	0,36	—	—	156,70	156,69	156,69	—	—	—
↘ 301	0,35	2,449	0,01914	165,75	165,71	165,73	9,04	9,10	472
↘ 300	0,36	2,539	0,01984	165,30	165,20	165,25	8,56	8,30	431
↗ 295	0,40	2,464	0,01925	163,89	163,84	163,86	7,17	7,16	372
↗ 302	0,43	2,423	0,01892	163,19	162,94	163,06	6,37	6,47	336
↑ 298	0,44	2,519	0,01968	163,19	163,01	163,10	6,41	6,27	326

Таблица 46.

Антраценъ $C_{14}H_{10}$; мол. вѣсъ 178; т. пл. 204,5° (200°).

Средняя концентрація 0,534°/₀ = 0,00300 мол. на 100 гр. растворителя.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	°/₀	*n*	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ испр.	*K*
←→304	0,38	—	—	156,73	156,66	156,69	—	—	—
↓ 307 *)	0,25	0,654	0,00367	161,45	160,70	161,07	4,38	3,58	1194
↘ 306	0,36	0,475	0,00267	158,86	158,83	158,84	2,15	2,41	805
←→*305**)	*0,37*	0,445	0,00250	158,68	158,62	158,65	1,96	2,35	*783*
↗ 189	0,39	0,352	0,00198	157,98	157,93	157,95	1,26	1,91	637
↗ 309	0,42	0,550	0,00309	158,60	158,53	158,56	1,87	1,82	605
↑ 308*)	0,42	0,534	0,00300	158,46	158,28	158,37	1,68	1,68	547

Средняя концентрація 0,955°/₀ = 0,00537 мол. на 100 гр. растворителя.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	°/₀	*n*	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ испр.	*K*
←→304	0,38	—	—	156,73	156,66	156,69	—	—	—
↓ 314	0,33	0,730	0,00410	160,99	160,82	160,90	4,21	5,51	1026
↓ 313	0,34	0,955	0,00537	162,18	162,02	162,10	5,41	5,41	1007
↓ 167	0,34	1,010	0,00567	162,29	162,27	162,28	5,59	5,30	986
↘ 166	0,35	1,100	0,00619	161,62	161,58	161,60	4,91	4,27	792
←→*310*	*0,39*	0,944	0,00531	160,60	160,60	160,60	3,91	3,96	*738*
↗ 190	0,40	0,860	0,00483	159,93	159,93	159,93	3,24	3,60	670
↗ 311	0,40	0,984	0,00553	160,51	160,48	160,49	3,80	3,69	687
↑ 312	0,43	1,032	0,00579	160,20	160,10	160,15	3,46	3,21	597

Таблица 46.

Средняя концентрація 1,477% = 0,00830 мол. на 100 гр. раствор.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ_1	ϑ	ϑ	Δ	Δ испр.	K
←→304	0,38	—	—	156,73	156,66	156,69	—	—	—
↓ 319	0,32	1,423	0,00800	166,35	166,10	166,22	9,53	9,89	1191
↓ 316	0,36	1,551	0,00871	164,81	164,72	164,76	8,07	7,69	927
↗ 320	0,41	1,296	0,00728	161,70	161,70	161,70	5,01	5,71	689
↗ 317	0,42	1,480	0,00832	162,12	162,10	162,11	5,42	5,42	652
↑ 191	0,43	1,410	0,00794	161,55	161,49	161,52	4,83	5,05	608
↑ 193	0,43	1,330	0,00750	161,19	161,06	161,12	4,43	4,91	592
↑ 315	0,44	1,477	0,00830	161,42	161,30	161,36	4,67	4,67	562

Средняя концентрація 1,801% = 0,01012 мол. на 100 гр. раствор.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ испр.	K
←→330	0,38	—	—	156,69	156,69	156,69	—	—	—
↓ 322	0,32	1,709	0,00959	169,56	169,06	169,31	12,62	13,30	1315
↓ 324	0,36	2,088	0,01172	168,25	168,12	168,18	11,49	9,91	979
←→*323*	*0,40*	2,113	0,01186	165,47	165,47	165,47	8,78	7,48	*739*
↑ 318	0,46	1,801	0,01012	162,11	161,81	161,96	5,27	5,27	533
↑ 321*)	0,48	1,498	0,00841	159,85	159,42	159,63	2,94	3,53	349

Средняя концентрація 2,478% = 0,01393 мол. на 100 гр. раствор.

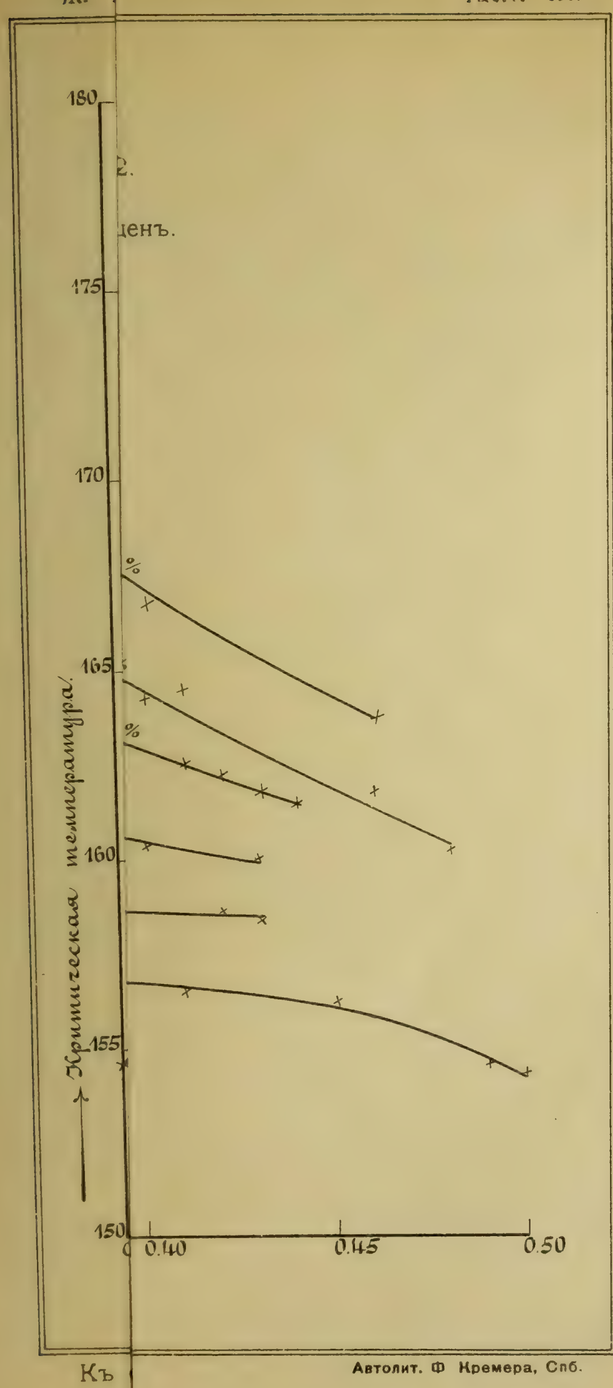
№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ испр.	K
←→330	0,38	—	—	156,69	156,69	156,69	—	—	—
↓ 328	0,32	2,650	0,01489	177,65	176,90	177,27	20,58	19,28	1384
↓ 326	0,36	2,489	0,01400	170,14	170,00	170,07	13,38	13,34	957
←→*329*	*0,40*	2,478	0,01393	166,57	166,59	166,58	9,89	9,89	*710*
↑ 327	0,41	2,208	0,01241	163,71	163,60	163,65	6,96	7,82	561
↑ 325	0,46	2,148	0,01208	162,80	162,50	162,65	5,96	6,89	494

Въ вышеприведенныхъ таблицахъ и, пожалуй, еще нагляднѣе въ приложенныхъ рисункахъ: 10, 11 и 12 (табл. IX и X), выражающихъ зависимость критической температуры отъ степени наполненія,—выступаетъ весьма рельефно глубокая разница между отношеніемъ растворовъ и чистыхъ веществъ къ степени наполненія трубокъ. Критическая температура растворовъ не соотвѣтствуетъ максимуму кривой, какъ это имѣло мѣсто въ чистомъ амміакѣ и сѣрнистомъ ангидридѣ (ср. рис. 6 табл. VII и рис. 8 табл. VIII). Кривыя растворовъ падаютъ непрерывно отъ высшихъ температуръ, отвѣчающихъ малымъ наполненіямъ, къ низшимъ температурамъ, отвѣчающимъ большимъ степенямъ наполненія. Только въ одномъ случаѣ, именно для нафталина (рис. 11), замѣчается максимумъ кривой: эта точка не совпадаетъ однако съ критической степенью наполненія, но она значительно передвинута влѣво: въ сторону меньшихъ наполненій.

Вліяніе наполненія на критическую температуру растворовъ, вообще, тѣмъ сильнѣе, чѣмъ больше концентрація раствора; кривыя, изображенныя на рисункахъ, сильно расходятся между собою. Вліяніе же степени наполненія на величину коэффиціентовъ концентраціи гораздо болѣе равномѣрно: равнымъ степенямъ наполненія отвѣчаютъ приблизительно равные коэффиціенты, независимо отъ концентраціи растворовъ. Это обстоятельство и оправдываетъ вполнѣ примѣненный выше способъ интерполированія критическихъ температуръ на «среднюю» концентрацію. Этимъ же обстоятельствомъ можно пользоваться и для того, чтобы изъ опытовъ съ трубками «плохо наполненными» вывести заключенія относительно «истинной» критической температуры растворовъ: стоитъ только начертить въ координатной системѣ полученныя величины коэффиціентовъ въ зависимости отъ степени наполненія: коэффиціентъ критическаго наполненія получается тогда посредствомъ графической интерполяціи. Этотъ методъ и былъ примѣненъ для вычисленія среднихъ коэффиціентовъ, приведенныхъ въ таблицѣ 43.

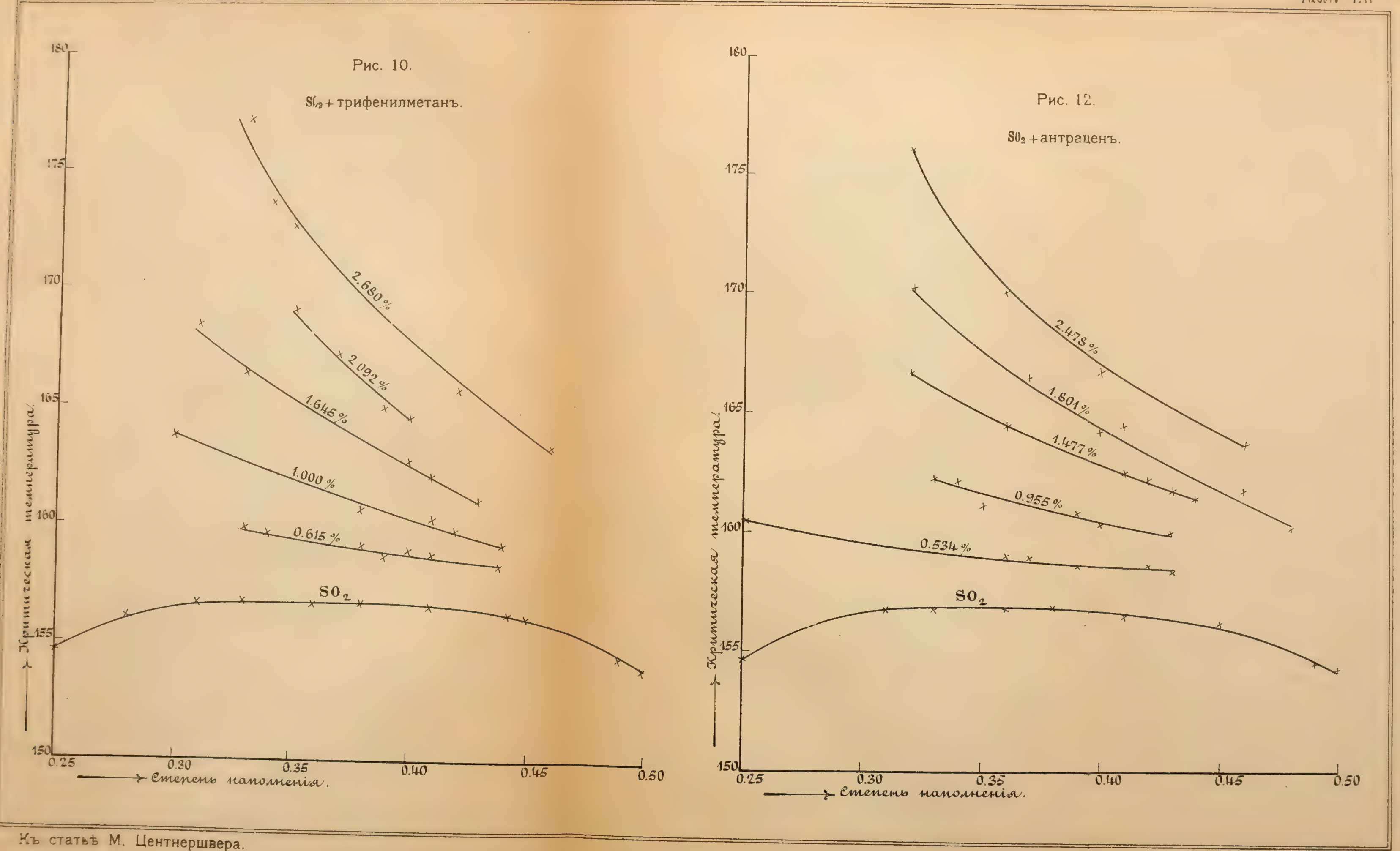
Сама степень критическаго наполненія мѣняется незначительно по мѣрѣ увеличенія концентраціи раствора. Предѣлы наполненія, въ которыхъ можно наблюдать критическое явленіе (исчезновеніе мениска въ средней части трубки), указаны въ слѣдующей таблицѣ.

Ж. Табл. IX.



Къ

Автолит. Ф Кремера, Спб.



Къ статьѣ М. Центнершвера.

Автолит. Ф. Кремера, Спб.

170
165
160
155
150
145
140
0.2

g
M
H
v
T_1 T_2
L
g
M
v
T_1 T_2

Критическая температура.

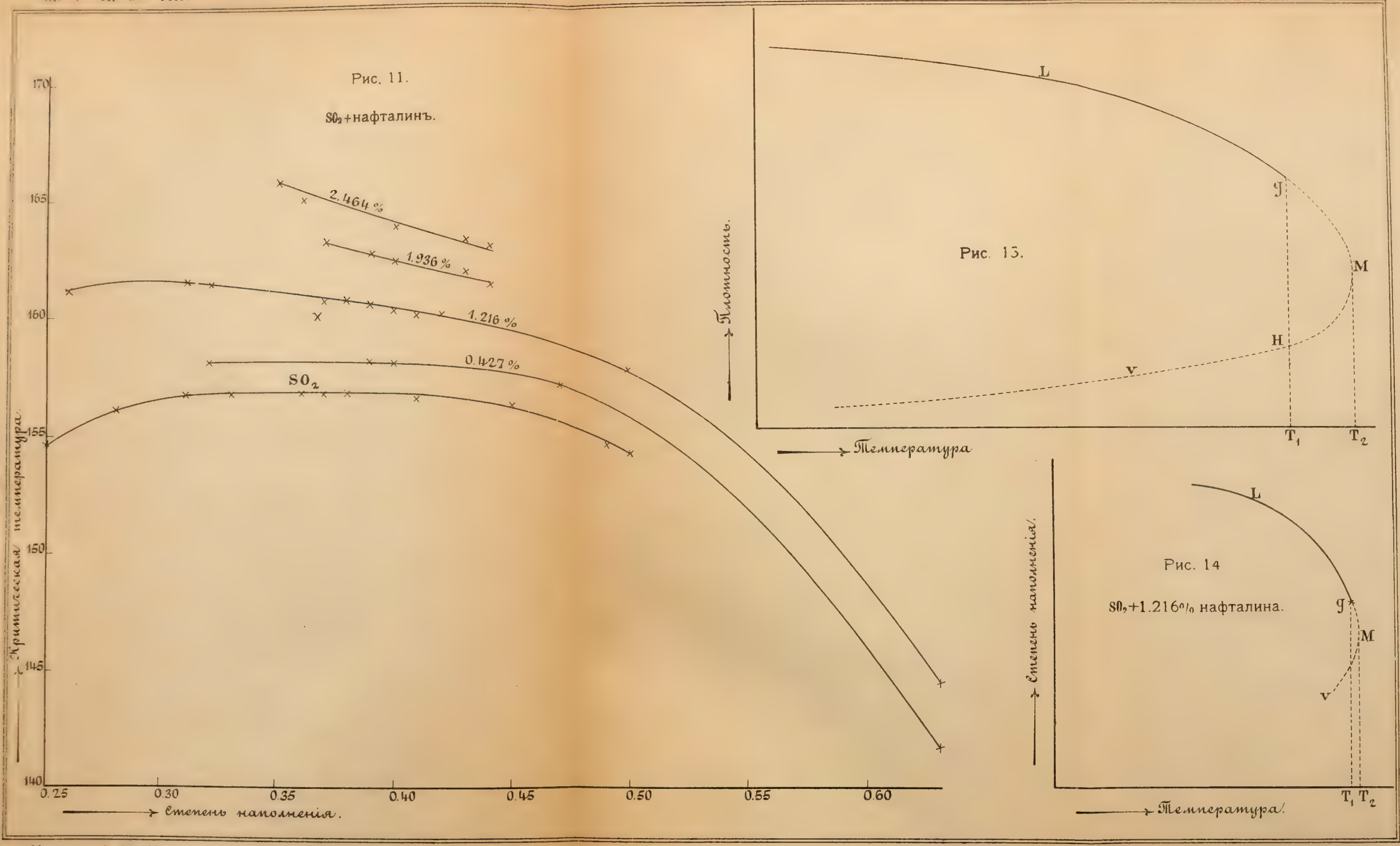
Температура.

Рис. 14

SO_2+1.216% нафталина.

Къ

Автолит. Ф. Кремера, Спб



Къ статьѣ М. Центнершвера.

Автолит. Ф. Кремера. Спб

Таблица 47.

Критическая степень наполненія.

Трифенилметанъ.

Концентрація . .	0%	0,615%	1,000%	1,545%	2,092%	2,680%
Крит. наполненіе .	0,36—0,38	0,38	0,38	0,37—0,41	0,40	0,35—0,42

Нафталинъ.

Концентрація . .	0%	0,427%	1,216%	1,936%	2,464%	—
Крит. наполненіе .	0,36—0,38	0,39	0,38	0,39	0,36—0,40	—

Антраценъ.

Концентрація . .	0%	0,534%	0,955%	1,477%	1,801%	2,478%
Крит. наполненіе .	0,36—0,38	0,37	0,39	0,36—0,41	0,40	0,40

Далѣе замѣчается по отношенію къ растворамъ то же самое, что уже было замѣчено относительно чистыхъ растворителей (см. стр. 771): по мѣрѣ удаленія отъ критической точки все болѣе дѣлаются замѣтными явленія пересыщенія, все бо́льшей становится разница температуръ исчезновенія и обратнаго появленія мениска. Для примѣра приведемъ изъ чиселъ таблицы 46 слѣдующее сопоставленіе:

Таблица 48.

SO_2+антраценъ; концентрація 1,801%.

Степень наполненія . .	0,32	0,36	*0,40* [1]	0,46	0,48
$\vartheta_1 - \vartheta_2$	0,50°	0,13°	0,00°	0,70°	0,43°

Температура исчезновенія мениска вообще выше температуры появленія: при критическомъ наполненіи разница обѣихъ величинъ равна нулю.

Наконецъ, стоитъ замѣтить и то, что выше приведенныя опредѣленія являются одновременно совершенно строгимъ подтвержденіемъ существующей пропорціональности между величиной повышенія критической температуры и концентраціей. Въ дѣйствительности коэффиціентъ концентраціи, вычисленный для критическаго наполненія, является въ каждой изъ трехъ таблицъ величиной вполнѣ постоянной. Самое большое уклоненіе отъ средняго результата составляетъ у трифенилметана: 2%, у нафталина тоже 2%, у антрацена же не больше 6% (ср. также таблицы 26, 28 и 29). Въ виду того однако, что коэффиціенты для всѣхъ трехъ изслѣдованныхъ веществъ сильно раз-

[1]) Критическое наполненіе.

нятся между собою: 400—для нафталина, 928—для трифенилметана, нужно признать, что эти разницы не обусловлены отступленіями отъ критическаго наполненія трубочекъ (ср. стр. 915).

Глава IV.

Нѣкоторыя теоретическія соображенія.

Полная теоретическая обработка всего собраннаго матеріала, а въ частности примѣненіе уравненія состоянія и принциповъ термодинамики, требуетъ, кромѣ критической температуры, еще знанія критическаго давленія и критическаго объема растворовъ. Однако, и тѣ данныя, которыя изложены выше, позволяютъ уже разрѣшить нѣсколько частныхъ вопросовъ.

1. Правило Страуса и Павлевскаго. Это правило, выражающее зависимость критической температуры любой смѣси отъ ея состава и критическихъ температуръ составныхъ частей, упомянуто уже во вступленіи. Оно заключается въ слѣдующей формулѣ:

$$T_г = \frac{\alpha\tau_1 + \beta\tau_2}{\alpha + \beta}$$

α и β—количества обоихъ компонентовъ, τ_1 и τ_2—ихъ критическія температуры, $T_г$ — критическая температура смѣси [1]). Относительно результатовъ провѣрки этой связи даны указанія въ вышеупомянутомъ мѣстѣ (стр. 753). Самый строгій критерій этого правила составляютъ очевидно тѣ смѣси, которыя обладаютъ т. наз. [2]) точкой Гиббса и Коновалова [3]), т. е. показываютъ максимумъ или минимумъ упругости пара, или минимумъ или максимумъ точки кипѣнія. Если линія, соединяющая точки максимумовъ (или минимумовъ) упругости пара при разныхъ температурахъ, продолжается до критической линіи, то и критическая температура смѣси соотвѣтственнаго состава должна представлять максимумъ или минимумъ критической кривой: въ такомъ случаѣ вышеприведенная формула являлась бы непримѣнимой.

Опыты, произведенные въ этомъ отношеніи, не очень многочисленны, особенно по той причинѣ, что при веществахъ, изслѣдованныхъ Д. Коноваловымъ, трудно поддаются изученію критическія явленія [4]).

[1]) Страусъ, Ж. Р. Х. О. 12, [2], 207 (*1880*).
[2]) Caubet, Thèse, Paris. *1901*, стр. 79.
[3]) Д. Коноваловъ, Ж. Р. Х. О. 16, 11 (*1884*); Wied. Ann. 14, 34, 219 (*1881*).
[4]) C. G. Schmidt, Lieb. Ann. 266, 266 (*1891*).

Примѣры минимума критической температуры смѣсей даны Кюненомъ [1]); они обнаружены въ слѣдующихъ смѣсяхъ: 1) закиси азота съ этаномъ, 2) ацетилена съ этаномъ и 3) углекислаго газа съ этаномъ. Всѣ три смѣси обладаютъ линіей Гиббса и Коновалова (линіей, соединяющей максимумы упругостей пара), продолжающейся до критической линіи; во всѣхъ трехъ случаяхъ критическія температуры смѣсей ниже критической температуры того компонента, который обладаетъ высшей критической температурой, нѣкоторыя же изъ нихъ лежатъ ниже критической температуры компонента, обладающаго низшей критической температурой.

Случай максимума критической температуры представляется— по мнѣнію того же изслѣдователя [2])—смѣсями хлористаго водорода съ метиловымъ эфиромъ; однако, явленіе усложняется въ данномъ случаѣ химическимъ воздѣйствіемъ хлористаго водорода на эфиръ.

Критическія температуры смѣсей сѣрнистаго ангидрида съ хлористымъ метиломъ находятся между критическими температурами обоихъ компонентовъ. По Кобэ эти смѣси обладаютъ двумя особенными точками: и максимумомъ и минимумомъ упругости пара [3]).

Послѣ сказаннаго выше трудно считать выраженіе, открытое Страусомъ и Павлевскимъ, закономъ, но можно говорить о немъ, какъ о правилѣ, которое въ большинствѣ случаевъ оправдывается, но допускаетъ и исключенія.

Казалось интереснымъ провѣрить, на сколько это правило относится къ результатамъ, найденнымъ для растворовъ. Если предположить, что оно дѣйствуетъ и въ этомъ случаѣ, то тогда пропорціональность между повышеніемъ критической температуры и концентраціей раствора, выраженная въ ур. (1) на стр. 787, являлась бы прямымъ слѣдствіемъ правила Страуса и Павлевскаго. Но въ такомъ случаѣ мы были-бы въ состояніи изъ коэффиціента концентраціи вычислить обратно критическую температуру раствореннаго вещества [4]), и мы въ правѣ требовать, чтобы полученныя для каждаго вещества числа оказались независимыми отъ растворителя, по крайней мѣрѣ, въ границахъ погрѣшностей опыта. Обозначая снова буквой s количество граммовъ рас-

[1]) Kuenen, Zeitschr. phys. Chem. **24**, 667 (*1897*); подобный случай, повидимому, представляютъ смѣси хлороформа со спиртомъ: ср. стр. 745.

[2]) Kuenen, Zeitschr. phys Chem. **37**, 485 (*1901*); Kuenen and Robson Phil. Mag. [6] **3**, 622; **4**, 116, 149 (*1902*).

[3]) Caubet, Zeitschr. phys. Chem. **40**, 257 (*1902*).

[4]) Страусъ. Ж. Р. Х. О. **14**, (2) 511 (*1882*).

твореннаго вещества, черезъ M—его молекулярный вѣсъ, черезъ L—вѣсъ растворителя въ граммахъ, далѣе черезъ ϑ—критическую температуру раствора, черезъ ϑ_0—критическую температуру чистаго растворителя и, наконецъ, черезъ θ—искомую критическую температуру раствореннаго вещества, мы получаемъ на основаніи уравненія Страуса и Павлевскаго:

$$\vartheta = \frac{s\theta + L\vartheta_0}{s + L}$$

или:

$$\theta = \vartheta + \frac{L}{s}(\vartheta - \vartheta_0).$$

На основаніи уравненія (2) стр. 787

$$\frac{L}{s}(\vartheta - \vartheta_0) = 100\frac{K}{M};$$

подставляя эту величину въ предыдущее уравненіе и принявъ во вниманіе, что ϑ въ описанныхъ выше опытахъ разнится отъ ϑ_0 всего на нѣсколько градусовъ, мы можемъ съ приближеніемъ принять.

$$\theta = \vartheta_0 + 100\frac{K}{M}$$

и полученный результатъ положить въ основу вычисленія критической температуры растворенныхъ веществъ изъ критической температуры растворовъ. Вычисленныя величины сопоставлены въ таблицѣ 49.

Независимо отъ этого, представляется возможность оцѣнить приблизительно критическую температуру трудно летучихъ соединеній на основаніи ихъ точки кипѣнія: между этими двумя величинами существуетъ по Гульдбергу [1]) слѣдующая зависимость:

«Если абсолютную температуру кипѣнія даннаго вещества при атмосферномъ давленіи раздѣлить на его абсолютную критическую температуру, то получается величина, близкая къ $\frac{2}{3}$».

На основаніи этого положенія вычислены приблизительныя критическія температуры изслѣдованныхъ веществъ. Полученныя числа (въ градусахъ обыкновенной шкалы) помѣщены въ послѣднемъ столбцѣ нижеслѣдующей таблицы [2]).

---

[1]) Guldberg, Zeitschr. phys. Chem. 5, 374 (*1890*).

[2]) Съ большей точностью можно опредѣлить критическую температуру на основаніи данныхъ поверхностнаго натяженія: Ramsay und Shields, Zeitschr. phys. Chem. 12, 474 (*1893*); Dutoit et Friederich, Arch. sc. phys. [4] 9, 23 (*1900*). Однако для изслѣдованныхъ мною веществъ данныхъ этихъ не имѣется.

Таблица 49.

Вычисленіе критическихъ температуръ растворенныхъ веществъ.

Вещество.	θ для аммiачн. раств.	θ для раств. въ SO_2.	θ по точ. кип.
1. Дифенилметанъ	231	—	439 [1])
2. Трифенилметанъ	245	920	570
3. Нафталинъ	221	852	380 [1])
4. Антраценъ	251	948	>571
5. Фенантренъ	405	944	544
6. Камфора	185	802	563
7. Дифениламинъ	269	977	504
8. α-Нафтиламинъ	281	1000	491
9. β-Нафтиламинъ	296	1025	—
10. Резорсинъ	<421	1045	464
11. Гидрохинонъ	—	1052	—
12. α-Нафтолъ	>284	998	463
13. β-Нафтолъ	326	995	474
14. Бензилъ	314	962	—
15. Антрахинонъ	>287	986	590
16. Эфиръ винной кислоты	358	943	564
17. Мочевина	487	1047	—

Сравненіе чиселъ каждаго изъ горизонтальныхъ рядовъ таблицы показываетъ, что о совпаденіи даже и рѣчи быть не можетъ: числа, полученныя для растворовъ въ амміакѣ, совсѣмъ не похожи на числа,

[1]) Гюй и Мале (C. R. 133, 1287; *1901*) нашли непосредственнымъ путемъ слѣдующія критическія температуры: для дифенилметана 497°; для нафталина: 468°.

*

относящіяся къ сѣрнистому ангидриду, между тѣмъ какъ величины, вычисленныя на основаніи формулы Гульдберга, занимаютъ положеніе среднее между ними. Правда, что коэффиціенты концентраціи сопряжены съ неизбѣжной ошибкой, происходящей отъ погрѣшностей опредѣленій критической температуры, и что эти погрѣшности значительно увеличиваются при выше произведенной экстраполяціи; но эта ошибка не больше 10%, а погрѣшность, вызванная приравненіемъ величинъ ϑ и ϑ_0, не превосходитъ 20°; между тѣмъ, разница чиселъ для амміака и для сѣрнистаго ангидрида доходитъ до 600°! Притомъ величины, полученныя для растворовъ въ сѣрнистомъ ангидридѣ, всѣ безъ исключенія гораздо больше величинъ, полученныхъ въ амміакѣ. Отсюда можно заключить, что пропорціональность между повышеніемъ критической температуры растворовъ и ихъ концентраціей не можетъ быть разсматриваема какъ слѣдствіе правила Строуса и Павлевскаго. Она имѣетъ силу только въ разбавленныхъ растворахъ, между тѣмъ какъ въ концентрированныхъ должны обнаруживаться отступленія.

Въ этомъ отношеніи существуетъ безспорная аналогія съ извѣстными законами, найденными для упругости пара, температуры кипѣнія и точки замерзанія растворовъ: и въ этихъ случаяхъ законъ пропорціональности приложимъ только къ разбавленнымъ растворамъ; примѣнимость его ко всему ряду смѣсей составляетъ исключительный и довольно рѣдкій фактъ [1]).

2. Приложимость законовъ, относящихся къ растворамъ. На основаніи приведенныхъ выше опытовъ мы пришли эмпирическимъ путемъ къ заключенію, что повышеніе критической температуры въ данномъ растворителѣ зависитъ только отъ количества гр.-молекулъ раствореннаго въ немъ вещества,—къ заключенію совершенно похожему на то, къ которому пришелъ Рауль [2]) на основаніи изученія упругости пара, точки кипѣнія и температуры замерзанія растворовъ. Естественнымъ является вопросъ, нельзя ли изъ законовъ, найденныхъ Раулемъ и доказанныхъ затѣмъ Вантъ-Гоффомъ [3]), теоретически вывести тѣ заключенія, которыя найдены были путемъ опыта. Еще болѣе естественнымъ становится

---

[1]) Zawidzki, Zeitschr. phys. Chem. 35, 167 (*1900*).
[2]) Raoult, Compt. Rend. 87, 167 (*1878*).
[3]) Van't Hoff, Zeitschr. phys. Chem. 1, 481 (*1887*).

этотъ вопросъ, если вспомнить аналогію, установленную въ 1861 г. Д. И. Менделѣевымъ [1]) между температурой кипѣнія и критической температурой жидкостей (температурой абсолютнаго кипѣнія).

Въ дѣйствительности, на основаніи этой аналогіи высказано было Книтшемъ [2]) въ 1891 г. мнѣніе, что критическая температура растворовъ повинуется тѣмъ же законамъ, которые доказаны для точки кипѣнія [3]).

Посмотримъ, къ какимъ результатамъ приводятъ послѣдніе, въ примѣненіи къ данному случаю. Законъ Рауля выражается, какъ извѣстно, формулой:

$$t - t_0 = E \frac{100\, s}{L \,.\, M},$$

въ которой t, t_0, s, L и M имѣютъ тѣ же значенія, какія указаны на стр. 787. Относительно «постоянной кипѣнія», Е. Аррениусъ и Бекманъ [4]) указали на то, что она зависитъ отъ теплоты испаренія растворителя W:

$$E = \frac{0{,}02\, T^2}{W}$$

При критической температурѣ теплота испаренія, по теоріи Менделѣева [5]) и даннымъ Матіаса [6]), становится равной нулю [7]). Слѣдовательно, «молекулярное повышеніе температуры абсолютнаго кипѣнія» должно быть безконечно большимъ.

Для растворовъ въ амміакѣ и сѣрнистомъ ангидридѣ доказано, что коэффиціентъ концентраціи превышаетъ въ 75 разъ обыкновенную постоянную кипѣнія; однако онъ не безконечно великъ, хотя и оказывается независимымъ отъ природы растворѳннаго вещества, что и требуется закономъ Рауля.

Нужно, значитъ, или признать законы растворовъ не приложимыми при критической температурѣ, или же допустить, что одно

---

[1]) Д. И. Менделѣевъ, Lieb. Ann. 119, 1 (*1861*); см. также: Основы Химіи, 6-ое изд. (*1895* г.) стр. 96.

[2]) Knietsch, Zeitschr. phys. Chem. 16. 731 (*1895*).

[3]) См. стр. 745.

[4]) Beckmann, Zeitschr. phys. Chem. 4, 532 (*1889*).

[5]) Менделѣевъ, loc. cit.

[6]) Mathias, Ann. chim. phys. [6] 21, 69 (*1890*).

[7]) Возраженія противъ этого закона сдѣланы въ послѣднее время Траубе, Zeitschr. f. Elektroch. 9, 621 (*1903*); относительно «критической теплоты» ср. недавнюю работу Щукарева, Zeitschr. phys. Chem. 44, 548 (*1903*).

или нѣсколько предположеній, сдѣланныхъ при выводѣ вышеупомянутой формулы, въ данномъ случаѣ невѣрны.

На самомъ дѣлѣ нетрудно доказать, что условія появленія критическихъ явленій совершенно не тождественны съ условіями кипѣнія. Можно указать хотя бы на два такія условія, изъ которыхъ одно вѣроятно, другое же навѣрное не осуществимо въ данномъ случаѣ:

1) давленіе при абсолютномъ кипѣніи раствора можетъ быть другое, чѣмъ въ чистомъ растворителѣ [1])

2) при выводѣ формулы Арреніуса и Бекмана сдѣлано предположеніе, что растворенное вещество не переходитъ въ паръ; на основаніи теоретическихъ соображеній и экспериментальныхъ данныхъ (ср. главу II), мы можемъ однако съ увѣренностью сказать, что растворенное вещество распредѣляется при критической температурѣ между обѣими фазами и притомъ имѣется въ обѣихъ фазахъ въ одинаковой концентраціи [2]); и здѣсь соотвѣтственное преобразованіе [3]) уравненія требуетъ знанія критическаго давленія.

Результатъ вышеприведенныхъ соображеній таковъ: между критической температурой растворовъ и ихъ точкой кипѣнія существуетъ несомнѣнная аналогія, однако законъ повышенія точки кипѣнія не можетъ быть прямо перенесенъ на критическія явленія.

3. **Связь съ работами Кобэ.** Въ спеціальной части изслѣдованія (глава II) было доказано, что кривая, представляющая зависимость критической температуры отъ степени наполненія (рис. 6 и 8 табл. VII и VIII), представляетъ одновременно (приблизительную) зависимость плотности жидкости и насыщеннаго пара отъ температуры. Этотъ взглядъ приложимъ непосредственно и къ растворамъ. Возникаетъ вопросъ: можно ли на основаніи общей теоріи критическихъ явленій въ смѣсяхъ предвидѣть вліяніе степени наполненія на критическую температуру растворовъ.

Отвѣтъ на этотъ вопросъ заключается въ неоднократно уже здѣсь упомянутой работѣ Кобэ: яснѣе всего онъ вытекаетъ изъ той

---

[1]) Повидимому раствореніе трудно летучихъ веществъ вызываетъ повышеніе критическаго давленія: ср. Hannay and Hogarth, Proc. Roy. Soc. 30, 184; Hannay, Proc. Roy. Soc. 30, 485 (*1880*).

[2]) Caubet, Zeitschr. phys. Chem. 40, 289 (*1902*).

[3]) Nernst, Zeitschr. phys. Chem. 8. 128 (*1891*); Beckmann, Zeitschr. phys. chem. 17, 112 (*1895*).

части работы, которая занимается свойствами поверхности *TVS*— поверхности удѣльныхъ объемовъ [1]). Разсмотримъ равновѣсіе жидкой смѣси опредѣленнаго состава съ ея паромъ: для всякой температуры, которая ниже критической, мы въ состояніи указать плотность жидкости и плотность насыщеннаго пара, имѣющаго тотъ же составъ. Если эти обѣ величины начертить въ координатной системѣ, то получатся двѣ кривыя *L* и *V*, представленныя на рис. 13 табл. X; первая изъ нихъ изображаетъ плотность жидкости, вторая—плотность пара. Критическая температура—T_1; въ этой точкѣ кривая не показываетъ максимума. Если паръ того же состава подвергнуть сжатію выше критической температуры, то при извѣстной плотности (въ точкѣ *H*) снова наступитъ конденсація пара,— но при дальнѣйшемъ сжиманіи мы никогда не достигнемъ того, чтобы жидкость имѣла тотъ же составъ, какъ первоначально взятый паръ. Ея количество сначала возрастаетъ, но вскорѣ достигаетъ предѣла, и при дальнѣйшемъ сжиманіи наступаетъ моментъ, когда снова вся система превратилась въ паръ (точка *G*). Это — извѣстное явленіе обратной («ретроградной») конденсаціи. Въ точкѣ *H* составъ пара тотъ же, что въ точкѣ *G*. Между температурой T_1 и T_2 мы имѣемъ, значитъ, для каждой температуры два состоянія насыщеннаго пара одинаковаго состава но различной плотности: жидкости того же состава въ этихъ предѣлахъ не существуетъ. Выше температуры T_2 конденсація больше не наступаетъ: точка *M* есть точка максимальной температуры конденсаціи.

Обзоръ кривыхъ, представленныхъ на рис. 10—12 табл. IX, показываетъ ихъ полную аналогію съ кривыми, полученными Кобэ. Ради сравненія приведена здѣсь одна ихъ кривыхъ, полученныхъ для растворовъ нафталина, при чемъ на этотъ разъ степень наполненія нанесена на оси ординатъ, а на оси абсциссъ температура исчезновенія мениска (рис. 14 табл. X).

Изъ рисунка видно, что въ этомъ случаѣ (то же самое касается и всѣхъ другихъ изслѣдованныхъ нами случаевъ) критическая точка лежитъ на вѣтви плотностей жидкости, между тѣмъ какъ кривая плотностей насыщеннаго пара продолжается за критической температурой. Для нафталина получена и высшая температура конденсаціи: она лежитъ довольно близко къ критической температурѣ. Въ другихъ изслѣдованныхъ случаяхъ эта температура лежитъ гораздо

---

[1]) Caubet, Zeitschr. phys. Chem. 40, 274 *(1902)*; Thèse, Paris *1901*; стр. 21.

выше, но ея существованіе, на основаніи выше изложенныхъ соображеній, является почти несомнѣннымъ.

Во всѣхъ изслѣдованныхъ случаяхъ мы имѣемъ дѣло съ явленіями ретроградной конденсаціи, а именно: ретроградной конденсаціи «перваго рода» [1]). Этотъ фактъ вполнѣ объясняетъ различіе во вліяніи степени наполненія на критическую температуру чистыхъ веществъ и растворовъ.

Если бы мы могли мѣнять степень наполненія трубокъ непрерывнымъ образомъ, то у насъ имѣлись бы для температуръ выше критической по двѣ трубочки различнаго наполненія и одинаковой концентраціи, въ которыхъ менискъ исчезалъ-бы при одной и той же температурѣ, при чемъ въ обѣихъ трубкахъ онъ исчезалъ бы внизу трубки. Трубокъ, въ которыхъ менискъ исчезаетъ вверху, имѣется для каждой температуры только одна. Обратное наблюдалось-бы въ томъ случаѣ, если-бы растворы представляли ретроградную конденсацію «второго рода».

Такимъ образомъ явленіями исчезновенія мениска при различныхъ наполненіяхъ трубокъ можно, вообще, пользоваться для разрѣшенія вопроса о чистотѣ изучаемыхъ жидкостей.

V.

Выводы. Въ настоящемъ изслѣдованіи:

1) доказано, что исчезаніе мениска при критической температурѣ—явленіе вполнѣ воспроизводимое и строго обратимое;

2) описанъ точный методъ опредѣленія критической температуры;

3) опредѣлена критическая температура чистаго амміака и сѣрнистаго ангидрида.

4) изучено вліяніе «степени наполненія» трубокъ на критическую температуру чистыхъ веществъ и подтверждена теорія Столѣтова;

5) высказано предположеніе, что по тому же методу можно опредѣлять одновременно плотности жидкости и насыщеннаго пара при высокой температурѣ.

---

[1]) Kuenen, Arch. Néerl. 26, 374 *(1893)*.

Главная цѣль работы состояла въ экспериментальномъ изслѣдованіи вліянія трудно летучихъ веществъ на критическую температуру растворителя. Опыты показали, что:

6) названныя вещества весьма сильно повышаютъ критическую температуру растворителя;

7) повышеніе критической температуры пропорціонально концентраціи растворенпаго вещества;

8) молекулярное повышеніе критической температуры (коэффиціентъ концентраціи) не зависитъ отъ природы растворенпаго вещества; коэффиціентъ оказался бо́льшимъ въ томъ растворителѣ, молекулярный вѣсъ котораго больше;

9) критическая температура даннаго раствора тѣмъ ниже, чѣмъ больше степень наполненія трубки; указано на отличіе въ этомъ отношеніи растворовъ и чистыхъ веществъ.

Изъ приведенныхъ въ концѣ статьи соображеній вытекаетъ, что:

10) пропорціальность между повышеніемъ критической температуры и концентраціей не можетъ быть разсматриваема, какъ слѣдствіе правила Страуса и Павлевскаго;

11) подтверждается высказанная Менделѣевымъ аналогія критической температуры съ температурой кипѣнія; несмотря на то, законъ «повышенія температуры кипѣнія» растворовъ не можетъ быть непосредственно перенесенъ на критическую температуру;

12) вліяніе степени наполненія, высказанное въ пунктѣ 9), можетъ быть предвидѣно на основаніи общей теоріи смѣсей; въ частности же, оно совершенно согласно съ результатами работъ Кобэ;

13) изслѣдованные растворы должны представлять явленія ретроградной конденсаціи перваго рода.

Считаю пріятнымъ долгомъ выразить свою глубокую благодарность моему дорогому учителю П. И. Вальдену за цѣнные совѣты, а также особенно за нравственную поддержку при выполненіи этихъ не совсѣмъ легкихъ опытовъ.

Рига, августъ 1903 г.

О строеніи нитрозокрасокъ тимола.

Германа Деккера и Бориса Солонины.

(Окончаніе).

V. Производныя моноэтиловаго эфира дитимолиламина. Этиловый эфиръ *п*-тимохинонтимолимида.

$$C_2H_5O-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-N=C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)=O$$

Диэтиловый эфиръ дитимолиламина или же его хлористоводородная соль растворяется въ 98% спиртѣ и при обыкновенной температурѣ приливается небольшими порціями избытокъ спиртового раствора $FeCl_3$, затѣмъ сильно разбавляется водой; при этомъ выдѣляется полукристаллическая, темнокрасная масса, которая частью всплываетъ, частью виситъ въ видѣ эмульсіи и только дня черезъ два или три жидкость становится прозрачной и желтой отъ избытка $FeCl_3$, а весь эфиръ закристаллизовывается въ видѣ темнокрасныхъ кристалликовъ. Кристаллы отфильтровывались, промывались холодной водой до удаленія слѣдовъ HCl и Fe и перекристаллизовывались изъ спирта. Только послѣ двухъ кристаллизацій получается эфиръ съ постоянной темп. плавленія 96°—97°.

Растворъ $FeCl_3$ готовился такъ: 100 гр. $FeCl_3$ растворялись въ 100 куб. с. спирта и 10 куб. с. 18% HCl, нагрѣвались и фильтровались.

Такъ какъ при прибавленіи уже первыхъ капель раствора $FeCl_3$ жидкость моментально краснѣетъ, трудно замѣтить конецъ реакціи и легко прибавить большой избытокъ $FeCl_3$, что оказывается вредно вліяетъ на чистоту продукта и выходъ. Поэтому послѣ каждаго прибавленія $FeCl_3$ берутъ пробу, разбавляютъ ее сильно водой, причемъ выдѣляется свѣтлокрасная муть, и затѣмъ приливаютъ растворъ роданистаго калія. Въ достаточно большомъ разбавленіи можно хорошо замѣтить реакцію роданистаго калія на окись желѣза.

С. П. Ершовъ сообщилъ намъ слѣдующее относительно кристалловъ.

«Темнокрасные слегка просвѣчивающіе кристаллы. Изъ сторонъ ихъ ограничивающихъ особенно хорошо развиты: макропинакоидъ

$h = 100$, брахипинакоидъ $g = 010$ и основанiе $p = 001$; менѣе развиты: основная правая гемипризма $m = 110$, нижнiй гемимакродомъ $a = 10\bar{1}$ и верхняя правая тетрабрахипирамида $k = 354$.

Система триклиническая.

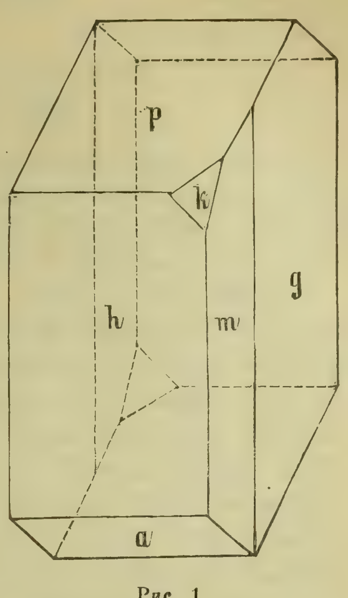


Рис. 1.

Углы осей.

$\sphericalangle \alpha = zy = 75^\circ\ 1'10''$
$\sphericalangle \beta = xz = 123^\circ\ 20'$
$\sphericalangle \gamma = xy = 84^\circ\ 21'17''$

Параметры:

$a : b : c : = 1{,}32201 : 1 : 1{,}52620.$

Углы перпендикуляровъ къ сторонамъ:

	Измѣренные.	Вычисленные.
$mg = 110 : 010 =$	$48^\circ 28'$ *	—
$\bar{g}k = 010 : \bar{3}\bar{5}\bar{4} =$	$118^\circ 39'$	$118^\circ 36'$
$ph = 001 : 100 =$	$53^\circ 16'$ *	—
$ha = 100 : 10\bar{1} =$	$57^\circ 16'$ *	—
$pg = 001 : 0\bar{1}0 =$	$67^\circ 55'$ *	—
$gh = 010 : 100 =$	$72^\circ 40'$ *	—
$pk = 001 : 354 =$	$58^\circ\ 3'$	$58^\circ 2'$
$hk = 100 : 354 =$	$53^\circ\ 4'$	$53^\circ 4'$

Передъ анализомъ измельченные кристаллы сушились въ эксикаторѣ съ разряженнымъ пространствомъ надъ H_2SO_4 до постояннаго вѣса.

Опредѣленiе C и H.

1) 0,2392 гр. вещ. дали 0,6847 гр. CO_2 и 0,1882 гр. H_2O
2) 0,2680 » » » 0,7664 » CO_2 » 0,2070 » H_2O

Опредѣленiе N.

0,3547 гр. вещ. дали 14 куб. с. N при 16° и 736 мм.

Опредѣленiе C_2H_5O по способу Цейзеля.

1) 0,4557 гр. вещ. дали 0,3150 гр. AgJ
2) 0,4965 » » » 0,3385 » AgJ
3) 1,1428 » » » 0,8320 » AgJ
4) 0,8376 » » » 0,5920 » AgJ
5) 1,1276 » » » 0,8205 » AgJ

		C	H	N	C_2H_5O
Вычислено для $C_{22}H_{29}NO_2$		77,82%	8,61%	4,14%	13,27%
Найдено	1)	78,08	8,81	4,67	1. 13,25
	2)	78,01	8,64	—	2. 13,06
					3. 13,95
					4. 13,54
					5. 13,94

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по способу Рауля въ бензольномъ растворѣ.

1) 0,0886 гр. вещ. въ 16,9314 гр. C_6H_6 дали пониж. темпер.—0,080°
2) 0,1976 » » » 16,9314 » » » » » —0,187°

k для C_6H_6 — 50.

Вычислено для $C_{22}H_{29}NO_2$ *M* 339
Найдено *M* 327; 312

Этиловый эфиръ тимохинонтимолимида нерастворимъ въ водѣ, слабыхъ кислотахъ и щелочахъ. Спиртъ, эфиръ, $CHCl_3$, CH_3CO_2H и бензолъ хорошо его растворяютъ, образуя вишнево-красный растворъ. Съ парами воды отчасти перегоняется.

При нагрѣваніи съ 50% сѣрной кислотой хинонъ сначала растворяется съ краснымъ цвѣтомъ, а затѣмъ распадается съ присоединеніемъ воды на тимохинонъ и этиловый эфиръ амидотимола, при чемъ красная окраска переходитъ въ слабо желтую и очень явственно выступаетъ запахъ тимохинона [1]).

Въ сѣрной кислотѣ уд. в. 1,84 на холоду растворяется съ интенсивно синей окраской. Съ большимъ количествомъ холодной воды этотъ растворъ даетъ обратно красный этиловый эфиръ тимохинонтимолимида; отщепленія этиловой группы не происходитъ, такъ какъ отъ щелочей полученная при этомъ краска не измѣняется.

При нагрѣваніи же первоначальнаго синяго раствора сѣрнокислой соли около 70° минуты 2—3, отщепляется этиловая группа, такъ какъ охлажденный синій растворъ, вылитый въ холодную воду, теперь уже даетъ съ щелочами голубую реакцію, какъ описано при диэтиловомъ эфирѣ дитимолиламина.

Дѣйствіе іодистоводородной кислоты тоже описано при дитимолиламинѣ.

Возстановленіе этиловаго эфира тимохинонтимолимида.

Спиртовый растворъ на холоду быстро обезцвѣчивается возстановителями: $SnCl_2+HCl$, HJ, H_2S, SO_2 и наконецъ цинковой пылью въ кисломъ и щелочныхъ растворахъ. При этомъ этиловый эфиръ тимохинонтимолимида переходитъ въ лейкосоединеніе—этиловый эфиръ дитимолиламина:

---

[1]) Möhlau, Berl. Ber. 16, 2847 [*1883*].

```
         O                                  OH
         ‖                                  |
        / \—CH(CH3)2                       / \—CH(CH3)2
       |   |                              |   |
CH3—    \ /                     → CH3—     \ /
         ‖                                  |
         N          + H2   =               N—H
         |                                  |
CH3—    / \                       CH3—     / \
       |   |                              |   |
        \ /—CH(CH3)2       ←               \ /—CH(CH3)2
         |                                  |
         O—C2H5                             O—C2H5
```

Для подтвержденія того, что изъ этиловаго эфира тимохинонтимолимида при возстановленіи получается фенолъ, который въ качествѣ такового долженъ растворяться въ водныхъ щелочахъ, къ красному спиртовому раствору хинона прибавлялись цинковая пыль и ѣдкій натръ и послѣ обезцвѣчиванія растворъ разбавлялся большимъ избыткомъ воды. Лейкосоединеніе, находящееся въ водно-щелочномъ растворѣ въ видѣ натріевой соли, отфильтровывалось отъ избытка цинковой пыли. Сначала получился безцвѣтный растворъ, который, тотчасъ же окисляясь кислородомъ воздуха, давалъ на поверхности красную муть отъ образовавшагося краснаго хинона, нерастворимаго въ водѣ. При взбалтываніи съ воздухомъ жидкость все болѣе и болѣе краснѣла. Полученное красное вещество было перекристаллизовано изъ спирта и дало т. плавленія этиловаго эфира тимохинонтимолимида 96°—97°.

Поэтому вышеприведенное уравненіе можно читать и слѣва направо.

Это возстановленіе спиртового и уксуснаго растворовъ этиловаго эфира тимохинонтимолимида было также произведено количественно титрованіемъ на холоду воднымъ растворомъ $SnCl_2 + 2HCl$.

I. Въ спиртовомъ растворѣ; 40 куб. с. спирта.

1.	На	0,1915	гр.	вещ.	пошло	13,82	куб. с.	$SnCl_2$	титра 0,007625
2.	»	0,2165	»	»	»	15,64	» »	$SnCl_2$	» —
3.	»	0,2047	»	»	»	9,40	» »	$SnCl_2$	» 0,012036

II. Въ растворѣ уксусной кислоты; 40 куб. с. CH_3CO_2H.

4.	На	0,1840	гр.	вещ.	пошло	13,43	куб. с.	$SnCl_2$	титра	0,007625
5.	»	0,1645	»	»	»	7,61	» »	»	»	0,012036
6.	»	0,1014	»	»	»	4,70	» »	»	»	—
7.	»	0,1937	»	»	»	8,97	» »	»	»	—
8.	»	0,1596	»	»	»	7,40	» »	»	»	—
9.	»	0,1357	»	»	»	6,23	» »	»	»	—
10.	»	0,1458	»	»	»	6,70	» »	»	»	—
11.	»	0,1974	»	»	»	9,10	» »	»	»	—

По теоріи, какъ видно изъ вышеприведеннаго уравненія, на $C_{22}H_{29}O_2N$ требуется 2 атома водорода или 0,5944% H.

Найдено 1) 0,5855; 2) 0,5862; 3) 0,5881; 4) 0,5928; 5) 0,5924; 6) 0,5934; 7) 0,5929 8) 0,5934; 9) 0,5880; 10) 0,5893; 11) 0,5901.

При возстановленіи какъ спиртового, такъ и уксуснаго растворовъ, какъ окончаніе реакціи считалось полученіе не безцвѣтнаго раствора, а слабо-синяго; для обезцвѣчиванія же слабо-синяго раствора достаточно двухъ-трехъ капель $SnCl_2$, которыя уже давали ошибку около процента. По всей вѣроятности, въ нашемъ препаратѣ краснаго хинона находилась постоянно примѣсь какой-то синей краски, изолировать которую пока не удалось. Препараты, неоднократно перекристаллизованные, всетаки давали синюю окраску при окончаніи возстановленія. Эта краска труднѣе переходитъ въ лейкосоединеніе, но зато послѣднее легче окисляется въ краску, такъ какъ при окисленіи безцвѣтныхъ лейкосоединеній нашей краски сперва получается синяя окраска.

Теорія образованія моноэтиловаго эфира.

Реакція образованія этиловаго эфира тимохинонтимолимида изъ диэтиловаго эфира дитимолиламина окисленіемъ $FeCl_3$ въ спиртовомъ растворѣ, по всей вѣроятности, идетъ такъ:

```
         O—C2H5                                  O—C2H5
        /\—CH(CH3)2                             /\—CH(CH3)2
       |  |                                    |  |
 CH3—  \/                                CH3—  \/
        |                                       |
        N—H + 2FeCl3 + H2O  =                   N—OH + 2FeCl2 + 2HCl
        |                                       |
 CH3—  /\                                CH3—  /\
       |  |                                    |  |
        \/—CH(CH3)2                             \/—CH(CH3)2
        |                                       |
        O—C2H5                                  O—C2H5
```

Затѣмъ происходитъ перегруппировка и

```
       O—C2H5                        O—C2H5                       O—C2H5
      /\—CH(CH3)2                   /\—CH(CH3)2                  /\—CH(CH3)2
     |  |                          |  |                         |  |
CH3— \/                   ¹) CH3— \/                       CH3— \/
      |                             |                            |
      N—OH переходитъ въ            N              или           N
      |                             ||                           ||
CH3— /\                       CH3— /\                      CH3— /\
     |  |                          |  |                         |  |
      \/—CH(CH3)2                   \/—CH(CH3)2                  \/—CH(CH3)2
      O—C2H5                        /\                           ||
                                   O  OH                         O< OH
                                    \ C2H5                         \ C2H5
```

---

¹) Подобно тому какъ фенилгидроксиламинъ переходитъ въ иминохинолъ.

которые отщепляя C_2H_5OH [1]) и даютъ этиловый эфиръ тимохинон-тимолимида.

Для подтвержденія того, что при этой реакціи выдѣляется спиртъ, диэтиловый эфиръ дитимолиламина растворялся въ метиловомъ спиртѣ и окислялся растворомъ $FeCl_3$ въ CH_3OH и HCl. Отгонъ далъ съ KOH и іодомъ іодоформъ.

Однако механизмъ этой реакціи требуетъ еще дальнѣйшаго изученія. Въ самомъ дѣлѣ, замѣчается запахъ алдегида при этой реакціи. Возможно, что и іодоформъ образовался изъ алдегида. Нами было провѣрено, что $FeCl_3$ при условіяхъ опыта не окисляетъ спиртъ въ алдегидъ. Возможно поэтому и предположить, что сперва образуется промежуточное соединеніе съ бо́льшимъ количествомъ кислорода, которое и разлагается на этиловый эфиръ тимохинонтимолимида и алдегидъ.

Расщепленіе этиловаго эфира тимохинонтимолимида на тимохинонъ и этиловый эфиръ амидотимола.

1 гр. измельченнаго въ мелкій порошокъ этиловаго эфира тимохинонтимолимида вносятъ при взбалтываніи маленькими порціями въ 100 куб. с. 50% сѣрной кислоты, нагрѣтой до 80°—90°. Температуру не слѣдуетъ болѣе повышать, такъ какъ при 96° эфиръ расплавляется и тогда не такъ быстро переходитъ въ растворъ; кромѣ того онъ отчасти перегоняется съ парами воды. Реакцію ведутъ около двухъ часовъ; сначала эфиръ растворяется въ сѣрной кислотѣ съ краснымъ цвѣтомъ, который переходитъ въ слабожелтый и явственно выступаетъ характерный запахъ тимохинона. По окончаніи реакціи смѣсь охлаждалась на льду, при чемъ выдѣлилась кристаллическая масса. Кристаллы отфильтровывали, растворяли въ водѣ и отгоняли паромъ желтое вещество, плохо растворимое въ водѣ. Его извлекали бензоломъ и перекристаллизовывали, а затѣмъ возгоняли; темп. плавл. 44,5° [2]); эфирный же растворъ желтаго вещества, испаряющійся на свѣту, сначала бурѣлъ, а затѣмъ почти весь превращался въ черноватую массу, которая при двукратной перекристаллизаціи изъ бензола и возгонкѣ дала опять желтое вещество съ темп. плавленія 44,5°; какъ темп. плавленія и запахъ, такъ и измѣненіе при испареніи эфирнаго раствора указываютъ, что это вещество тимохинонъ.

Сѣрнокислую соль амина можно выдѣлить изъ воднаго раствора

---

[1]) H. Decker. Berl. Ber. 35, 3068 [*1902*].

[2]) Corstanjen. J. pr [2] 3, 53. Liebermann Berl. Ber. 10. 2177, [*1877*].

приливая достаточное количество 50% сѣрной кислоты въ видѣ длинныхъ бѣлыхъ иголъ. Анализы всякій разъ давали слишкомъ много сѣрной кислоты, такъ какъ не удалось удалить прилипшую сѣрную кислоту, но изъ этихъ анализовъ было видно, что это кислая соль.

Поэтому къ раствору сѣрнокислой соли амина, изъ котораго удаленъ парами воды тимохинонъ, прибавляли Na_2CO_3 до щелочной реакціи и извлекали аминъ эфиромъ.

Такъ какъ аминъ оказался жидкимъ и, кромѣ того, легко окисляющимся на воздухѣ, то сѣрный эфиръ отгоняли въ атмосферѣ углекислоты, а полученный аминъ ацетилировался ледяной уксусной кислотой при нагрѣваніи съ обратнымъ холодильникомъ около 12 часовъ. Ацетильное производное промывалось водой до удаленія уксусной кислоты и перекристаллизовывалось изъ спирта. Оно представляетъ иглы съ т. пл. 135°. Это ацетильное производное, какъ и аминъ, были получены уже нѣкоторое время тому назадъ, но не анализированы и только описаны въ сводѣ привиллегій, такъ что не попали въ Бейльштейнъ; въ приложеніи же къ Бейльштейну [1]) они описаны. Такъ какъ ацетильное производное получено [2]) изъ этиловаго эфира параамидотимола, то строеніе его не подлежитъ сомнѣнію; точка плавленія нашего ацетильнаго производнаго совпадаетъ съ найденной раньше, чѣмъ и устанавливается строеніе нашего соединенія.

Опредѣленіе C и H: 0,2907 гр. вещ. дали 0,7590 гр. CO_2 и 0,2370 гр. H_2O.
Опредѣленіе C_2H_5O по способу Цейзеля: 0,3021 гр. вещ. дали 0,3077 гр. AgJ.

Вычислено для $C_{14}H_{21}N_1O_2$	C—71,43%	H 9,00%	C_2H_5O—19,13%
Найдено	C—71,22%	H 9,12%	C_2H_5O—19,52%

Реакція расщепленія этиловаго эфира тимохинонтимолимида при нагрѣваніи съ 50% сѣрной кислотой, идетъ по слѣдующему уравненію:

```
                O—C2H5                          O—C2H5
                |                               |
   (CH3)2CH—/\                     (CH3)2CH—/\
            |  |                            |  |
             \/—CH3                          \/—CH3
              |                              N—H2
              N + H2 =                       O
              ||    O                        ||
             /\—CH3                         /\—CH3
            |  |                            |  |
   (CH3)2CH—\/                     (CH3)2CH—\/
             ||                              ||
             O                               O
```

---

[1]) II Ergänzungs-band. 466.

[2]) L. Hoffman u E. Hoffman. Friedländer. Fortschritte der Theerfarbenfabrikation *1890—1897*, 909.

т. е. происходитъ присоединеніе воды и распаденіе молекулы этиловаго эфира тимохинонтимолимида на тимохинонъ и этиловый эфиръ амидотимола. Эта реакція [1]) вполнѣ аналогична распаденію при этихъ же условіяхъ индофеноловъ на хинонъ и амидофенолъ.

Оксимъ этиловаго эфира паратимохинонтимолимида.

$$C_2H_5O-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-N=C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)=N-OH$$

Этиловый эфиръ тимохинонтимолимида растворялся въ водномъ спиртѣ и прибавлялся небольшой избытокъ $OHNH_2HCl$ и уксуснонатріевой соли; уже на холоду происходитъ медленное обезцвѣчиваніе раствора. Жидкость слабо подогрѣвалась до обезцвѣчиванія, затѣмъ разбавлялась двойнымъ объемомъ воды и часа черезъ два выдѣлялись длинные игольчатые кристаллы слабожелтаго цвѣта съ т. пл. 124°—125°; ихъ отфильтровывали, отсасывали на пористой фарфоровой пластинкѣ, а затѣмъ сушили въ эксикаторѣ съ разрѣженнымъ пространствомъ надъ KOH и H_2SO_4 до постояннаго вѣса, при чемъ они нѣсколько краснѣли.

Единственное опредѣленіе N дало цифры, указывающія на оксимъ.

0,3191 гр. вещ. дали 21,4 куб. с. N при 18° и 750,2 мм.

Вычислено для $C_{22}H_{30}N_2O_2$	N—7,92%
Найдено	7,62%

При попыткѣ ихъ перекристаллизовать изъ спирта, они, въ особенности при нагрѣваніи, быстро краснѣли, и дали опять кристаллы этиловаго эфира тимохинонтимолимида съ т. пл. 96°—97°.

Судя по анализу и реакціи образованія это вещество представляетъ нормальный оксимъ, слабая его окраска говоритъ болѣе въ пользу изомерной формы нитрозоэтиловый эфиръ дитимолиламина

$$C_2H_5-O-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-NH-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-N=O$$

---

[1]) Möhlau. Berl. Ber. 16. 2847 [1883].

Образованіе подобнаго оксима противорѣчитъ правилу Кермана, по которому оксимы не образуются изъ группъ СО, рядомъ съ которыми стоитъ радикалъ съ большимъ молекулярнымъ вѣсомъ. Поэтому, а также вслѣдствіе черезвычайно легкаго перехода обратно въ хинонъ, мы даемъ строеніе этого соединенія только съ оговоркой, что оно требуетъ еще подтвержденія.

Параацетилтимолилпараэтилтимолиламинъ.

CH_3 CH_3

C_2H_5O — ⟨ ⟩ — N — ⟨ ⟩ — $OCOCH_3$

H

$CH(CH_3)_2$ $CH(CH_3)_2$

При ацетилированіи диэтиловаго эфира дитимолиламина получаются, какъ сказано раньше, по крайней мѣрѣ три вещества; одно изъ нихъ съ средней растворимостью, которое выкристаллизовывалось въ видѣ безцвѣтныхъ пластинокъ съ т. пл. 122°—123° и оказалось вышеуказаннымъ ацетильнымъ производнымъ.

С. П. Ершовъ сообщилъ намъ слѣдующее относительно кристалловъ:

«Безцвѣтные прозрачные кристаллы, слегка краснѣющіе на воздухѣ. Они представляютъ комбинацію протопризмы $m = 110$ съ основаніемъ $p = 001$, послѣднее сильно развито и параллельно ему кристаллъ уплощенъ. Иногда попадаются непостоянныя грани вѣроятно клинодома = 011, не дающія ясныхъ отраженій при измѣреніи.

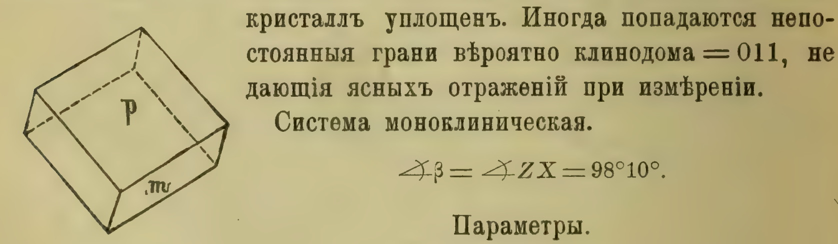


Рис. 2.

Система моноклиническая.

$$\measuredangle\beta = \measuredangle ZX = 98°10'.$$

Параметры.

$$a : b : c = 0{,}7780 : 1 : ?$$

Углы нормалей къ сторонамъ:

	Измѣренные.	Вычисленные.
$m:m = 110 : 1\bar{1}0$	$= 75°13'$*	»
$m:p = 110 : 001$	$= 83°32'$*	»
		»

Передъ анализами ацетильное производное высушивалось при 98°—99° до постояннаго вѣса.

Опредѣленіе C и H.

1. 0,1661 гр. вещ. дали 0,4582 гр. CO_2 и 0,1316 гр. H_2O.
2. 0,1026 » » 0,2824 » CO_2 и 0,0811 » H_2O.
3. 0,1092 » » 0,2996 » CO_2 и 0,0894 » H_2O.

Опредѣленіе C_2H_5O по способу Цейзеля.

0,3285 гр. вещ. дали 0,2099 AgJ.

Вычислено для $C_{24}H_{33}NO_3$		C 75,14,	H.8,68	C_2H_5O 11,81
	1)	75,25	8,87	12,25
Найдено:	2)	75,13	8,85	
	3)	75,17	9,16	

Реакція образованія ацетилтимолилэтилтимолиламина изъ диэтиловаго эфира дитимолиламина состоитъ въ замѣщеніи при сильномъ нагрѣваніи этильной группы ацетильной:

```
  O C2H5                                   O—CO—CH3
 /\—CH(CH3)2    CH3—CO                    /\—CH(CH3)2
CH3 |  |              >O  =  CH3 |  |                   + CH3COOC2H5
    \/                             \/
    |                               |
    N—H      +  CH3—CO             N—H
    |                               |
CH3 /\                        CH3 /\
    |  |                          |  |
    \/—CH(CH3)2                   \/CH(CH3)2
  O—C2H5                            |
                                  O—C2H5
```

Ацетоксильное производное нерастворимо въ водѣ, а также и въ щелочахъ на холоду, такъ какъ въ немъ нѣтъ гидроксильной группы.

Въ бензолѣ, эфирѣ, спиртѣ, уксусноэтиловомъ эфирѣ легко растворимо. Въ H_2SO_4 уд. в. 1,84 растворяется съ интенсивно синимъ цвѣтомъ и затѣмъ даетъ реакціи одинаковыя съ такимъ же растворомъ этиловаго эфира тимохинонтимолимида.

Реакціи этого ацетильнаго производнаго съ $FeCl_3$ и NaOH позволяютъ установить его структурную формулу, такъ какъ можно отщепить этими реактивами по желанію или одну этильную или ацетильную, или же, наконецъ, обѣ группы.

Спиртовый растворъ ацетильнаго производнаго при окисленіи $FeCl_3$, отщепляя этоксильную группу, даетъ кирпичнокрасную окраску отъ образовавшагося уксуснаго эфира тимохинонтимолимида. Прибавивъ достаточное количество сначала воды и затѣмъ бензола, можно перевести все это соединеніе въ бензольный растворъ, окрашивающійся въ яркій кирпичнокрасный цвѣтъ.

*

$$
\begin{array}{lcl}
\begin{array}{l}
O-C_2H_5 \\
\quad -CH(CH_3)_2 \\
CH_3- \\
NH \\
CH_3- \\
\quad -CH(CH_3)_2 \\
O-COCH_3
\end{array}
& + 2FeCl_3 + H_2O = &
\begin{array}{l}
O \\
\| \\
\quad -CH(CH_3)_2 \\
CH_3- \\
\| \\
N + FeCl_2 + 2HCl + C_2H_5OH \\
CH_3- \\
\quad -CH(CH_3)_2 \\
O-CO-CH_3
\end{array}
\end{array}
$$

Реакція вполнѣ аналогична окисленію диэтиловаго эфира дитимолиламина въ этиловый эфиръ тимохинонтимолимида.

Если полученное въ растворѣ кирпично красное вещество прокипятить съ воднымъ NaOH, то онъ, омыляя ацетильную группу, даетъ голубую окраску отъ образовавшейся натріевой соли тимохинонтимолимида (Либермановской краски).

$$
\begin{array}{lcl}
\begin{array}{l}
O \\
\| \\
\quad -CH(CH_3)_2 \\
CH_3- \\
\| \\
N \\
CH_3- \\
\quad -CH(CH_3)_2 \\
O-COCH_3
\end{array}
& + 2NaOH = &
\begin{array}{l}
O \\
\| \\
\quad -CH(CH_3)_2 \\
CH_3- \\
\| \\
N + NaCO_2CH_3 + H_2O \\
CH_3- \\
\quad -CH(CH_3)_2 \\
ONa
\end{array}
\end{array}
$$

Такимъ образомъ окисляя $FeCl_3$, а затѣмъ нагрѣвая съ NaOH, можно отщепить сначала этильную группу, а затѣмъ ацетильную.

Наоборотъ, при нагрѣваніи первоначальнаго спиртового раствора ацетоксильнаго производнаго съ NaOH жидкость сначала остается безцвѣтной, такъ какъ происходитъ простое омыленіе съ отщепленіемъ уксусной кислоты и образованіемъ натріевой соли этиловаго эфира дитимолиламина (лейкосоединеніе—этиловаго эфира тимохинонтимолимида),

$$
\begin{array}{lcl}
\begin{array}{l}
O-C_2H_5 \\
\quad -CH(CH_3)_2 \\
CH_3- \\
N-H \\
CH_3- \\
\quad -CH(CH_3)_2 \\
O-COCH_3
\end{array}
& + 2NaOH = &
\begin{array}{l}
O-C_2H_5 \\
\quad CH(CH_3)_2 \\
CH_3 \\
N-H + NaCO_2CH_3 + H_2O \\
CH_3 \\
\quad -CH(CH_3) \\
ONa
\end{array}
\end{array}
$$

которая, окисляясь уже кислородомъ воздуха, даетъ характерное вишневое окрашиваніе отъ вышеописаннаго этиловаго эфира тимохинонтимолимида:

$$\text{O—}C_2H_5\text{, —}CH(CH_3)_2\text{, }CH_3\text{— (бензольное кольцо) — N—H — }CH_3\text{— (бензольное кольцо) —}CH(CH_3)_2\text{, OH} + O = \text{O—}C_2H_5\text{, }CH(CH_3)_2\text{, }CH_3\text{— (бензольное кольцо) — N = }CH_3\text{— (хиноидное кольцо) —}CH(CH_3)_2\text{, = O} + H_2O$$

Вещество даетъ всѣ реакціи этой краски и уже конечно при дальнѣйшемъ кипяченіи съ NaOH не переходитъ въ голубую натріевую соль Либермановской краски.

VI. Производныя парадитимолиламина (лейкосоединеніе Либермановской краски).

Іодистоводородная соль *n*-дитимоламина.

$$HO\text{—}C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)\text{—}\underset{\underset{HJ}{\|}}{\overset{\overset{H}{|}}{N}}\text{—}C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)\text{—}OH$$

1 гр. этиловаго эфира тимохинонтимолимида кипятили около 3—4 часовъ съ 6 куб. с. ледяной уксусной кислоты и 20 куб. с. насыщенной на холоду HJ. При охлажденіи выпадали бѣлые кристаллики іодистоводородной соли дитимолиламина.

Перекристаллизовать ихъ не удалось, такъ какъ при раствореніи они легко окисляются, а потому кристаллы отфильтровывались, промывались ледяной уксусной кислотой и отсасывались на пористой фарфоровой пластинкѣ, затѣмъ сушились въ эксикаторѣ съ разряженнымъ пространствомъ до постояннаго вѣса надъ H_2SO_4 и KOH. Выходъ соли около 75% теоретическаго.

Опредѣленіе C и H.

0,2155 гр. вещества дали 0,4300 гр. CO_2 и 0,1235 гр. H_2O

Опредѣленіе N.

0,1231 гр. вещ. дали 3,9 куб. с. N темп. 23° 730 мм.

Опредѣленіе J прокал. съ CaO.
1) 0,1752 гр. вещ. дали 0,0897 гр. AgJ.
2) 0,2833 » » » 0,1492 » AgJ.

Вычислено для $C_{20}H_{28}O_2NJ$ —	C—54,41%	H—6,40%	N—3,18%	J—28,75%
Найдено	54,42	6,41	3,42	1. 28,32
				2. 28,33

При дѣйствіи іодистоводородной кислоты на этиловый эфиръ тимохинонтимолимида образуется сначала лейкосоединеніе—этиловый эфиръ дитимолиламина

$O-C_2H_5$; $-CH(CH_3)_2$; CH_3- ; N ; CH_3- ; $-CH(CH_3)_2$; O $+ 2HJ =$ $O-C_2H_5$; $-CH(CH_3)_2$; CH_3- ; $N-H$; CH_3- ; $-CH(CH_3)_2$; OH $+ J_2$

Въ формѣ лейкосоединенія этиловый эфиръ дитимолиламина не разлагается при нагрѣваніи съ кислотой; если бы не происходило этого предварительнаго возстановленія, то кислота произвела бы хинонное расщепленіе. Изъ лейкосоединенія образуется его іодистоводородная соль, которая при продолжительномъ кипяченіи, отщепляя количественно этиловую группу въ видѣ C_2H_5J (условія опредѣленія этоксильной группы по Цейзелю), даетъ іодистоводородную соль дитимолиламина

C_2H_5 ; O ; $-CH(CH_3)_2$; CH_3- ; NH_2J ; CH_3- ; $-CH(CH_3)_2$; OH $+ HJ =$ $O-H$; $-CH(CH_3)_2$; CH_3- ; NH_2J ; CH_3- ; $-CH(CH_3)_2$; OH $+ C_2H_5J$

Точно такая же реакція протекаетъ при продолжительномъ кипяченіи іодистоводородной кислоты съ диэтиловымъ эфиромъ дитимолиламина, конечно только первая фаза реакціи—возстановленіе—

отсутствуетъ, и въ третьей фазѣ выдѣляется не одна, а двѣ молекулы C_2H_5J. Кристаллы же іодистоводородной соли, полученные изъ амина, идентичны съ кристаллами, полученными изъ имида.

Іодистоводородная соль дитимолиламина не растворяется въ водѣ. Въ спиртѣ легко растворима. При дѣйствіи водныхъ щелочей получается водный растворъ натріевой соли лейкосоединенія, которое, быстро окисляясь кислородомъ воздуха, даетъ тотчасъ интенсивно-голубой растворъ отъ образовавшейся натріевой соли *тимохинон-тимолимида* (Либермановская краска):

```
        OH                                O
        |                                 ||
       / \—CH(CH3)2     —→               / \—CH(CH3)2
      |   |                             |   |
CH3— \   /                       CH3— \   /
        |                                 ||
        N—H      + O     =                N          + H2O
        |                                 |
CH3— /   \                       CH3— /   \
      |   |                             |   |
       \  /—CH(CH3)2     ←—              \  /—CH(CH3)2
        |                                 |
       ONa                               ONa
  безцвѣтная соль                    голубая соль.
```

При прибавленіи достаточнаго количества твердаго ѣдкаго натра синеголубая соль выпадаетъ, такъ какъ она нерастворима въ крѣпкихъ щелочахъ. Этотъ же эффектъ достигается и поваренной солью.

Въ кисломъ же растворѣ выпадаетъ въ видѣ краснаго нерастворимаго осадка; при пропусканіи достаточнаго количества углекислоты черезъ щелочной растворъ тимохинонтимолимида онъ выпадаетъ въ видѣ фіолетоваго осадка.

Какъ кислый, такъ и щелочной растворы, легко возстановляясь, даютъ лейкосоединеніе [$SnCl_2 + HCl$, SO_2, H_2S, HJ и цинковая пыль], которое, какъ уже сказано, такъ же легко окисляется опять на воздухѣ. Такимъ образомъ вышеприведенное уравненіе можно читать и слѣва направо.

Въ сѣрной кислотѣ уд. вѣса 1,84 тимохинонтимолимидъ растворяется съ интенсивно-синей окраской. Этотъ синій растворъ, вылитый въ большое количество холодной воды, даетъ обратно красный тимохинонтимолимидъ въ видѣ мути, нерастворимой въ водѣ. Съ щелочами даетъ голубую реакцію, которая описана выше при діэтиловомъ эфирѣ дитимолиламина.

Либермановская краска.

Для установленія тождественности полученнаго паратимохинонтимолимида съ Либермановской краской, этотъ препаратъ былъ приготовленъ по его рецепту [1]), но только подвергался болѣе тщательной очисткѣ.

5 гр. тонко измельченнаго тимола растворялись при охлажденіи въ 5 гр. H_2SO_4 уд. в. 1,84, затѣмъ приливался небольшими порціями при помѣшиваніи 5°/₀ растворъ азотистокаліевой соли въ 15 гр. сѣрной кислоты той же крѣпости. Температуру при реакціи держали около 50°. Давъ постоять около часа, смѣсь выливали тонкой струей въ большое количество холодной воды, отфильтровывали фіолетовую массу и тщательно промывали холодной водой. Изъ полученной массы отгоняли паромъ не прореагировавшій тимолъ. Затѣмъ фіолетовую массу растворяли на холоду въ голубой аммiачный растворъ, возстановляли до обезцвѣчиванія цинковой пылью, отфильтровывали отъ избытка цинка и потомъ окисляли, пропуская токъ воздуха, вновь въ голубой растворъ. Для разложенія голубой аммiачной соли окисленнаго препарата пропускался токъ угольной кислоты до полученія нейтральной реакціи, при чемъ краска выпадала въ видѣ краснофіолетового осадка; фильтровали и промывали водой до удаленія слѣдовъ NH_3. Такъ какъ высушенный препаратъ всегда содержалъ небольшое количество золы, его извлекали сѣрнымъ эфиромъ, перегнаннымъ надъ металлическимъ натріемъ. Въ сѣрномъ эфирѣ она легко растворяется давая темнокрасныя чернила; отгоняютъ эфиръ, растворяютъ въ бензолѣ и прибавляютъ петролейнаго эфира. Получается масса, которая только черезъ долгое время закристаллизовывалась. Полученные кристаллы сушились въ эксикаторѣ съ разряженнымъ пространствомъ надъ H_2SO_4 до постояннаго вѣса.

Опредѣленіе C и H:

1) 0,2371 гр. вещ. дали 0,6692 гр. CO_2 и 0,1743 гр. H_2O.
2) 0,0772 » « « 0,2188 » CO_2 и 0,0564 » H_2O.

Вычислено для $C_{20}H_{25}NO_2$ C—77,12°/₀ H—8,09°/₀

Найдено 1) C—76,94°/₀ H—8,22°/₀
2) 76,72°/₀ H—8,03°/₀

По всей вѣроятности у Либермана былъ въ рукахъ препаратъ, который содержалъ примѣси, почему онъ и не кристаллизовался и

[1]) Liebermann, Berl. Ber. 7, 1100. [*1874*].

далъ при сожженіи такія количества C и H, которыя привели его къ неправильной формулѣ.

Въ самомъ дѣлѣ уже сырой препаратъ Либермановской краски даетъ тождественныя реакціи съ тимохинонтимолимидомъ, описанныя выше.

Полученіе эфира изъ Либермановской краски.

Для большей убѣдительности нами былъ приготовленъ изъ очищенной такимъ образомъ Либермановской краски метиловый и этиловый эфиры тимохинонтимолимида.

Метиловый эфиръ тимохинонтимолимида готовился взбалтываніемъ голубого щелочного раствора краски съ диметилсульфатомъ. Полученный эфиръ представлялъ красную жидкость, дающую одинаковыя реакціи съ этиловымъ эфиромъ тимохинонтимолимида.

При продолжительномъ взбалтываніи голубого щелочного раствора краски съ диэтилсульфатомъ образуется красный этиловый эфиръ тимохинонтимолимида, который былъ перекристаллизованъ изъ спирта и далъ его точку плавленія 96°—97°.

Этимъ доказывается строеніе Либермановской краски.

Въ приложенной таблицѣ XI расположены систематически полученные нами хиноны и соотвѣтствующія лейкосоединенія.

VII. Къ практическому опредѣленію этоксильной группы по способу Цейзеля.

При опредѣленіи C_2H_5O по способу Цейзеля въ диэтиловыхъ и моноэтиловыхъ производныхъ дитимолила, соблюдая всѣ его [1]) условія: концентрацію іодистоводородной кислоты (1,7), количество ея около 10 куб. с. на 0,5 гр. вещества и, наконецъ, время кипяченія около двухъ часовъ—нами ни разу не было получено удовлетворительныхъ результатовъ [2]). Всякій разъ навѣска вещества образовывала комочекъ, который при продолжительномъ кипяченіи оставался на поверхности жидкости и очевидно не разлагался съ выдѣленіемъ C_2H_5J. Анализы же продукта реакціи съ іодистоводородной кислотой, именно іодистоводородная соль дитимолиламина

[1]) M. f. ch. 6, 986 [*1885*]; 7, 406 [*1886*].
[2]) H. Decker u. B. Solonina. Berl. Ber. 35, 3217 [*1902*].

давали значительно большія числа для C и H и меньшія для J, что и должно было быть, если не выдѣлилась вся этоксильная группа.

Уже Байеръ [1]) указываетъ на это обстоятельство. Именно при опредѣленіи метоксильной группы въ трианизолкарбинолѣ образуется смола, которая при кипяченіи съ іодистоводородной кислотой плавала на поверхности и количество CH_3J получалось всегда меньшее, чѣмъ слѣдовало по теоріи. Байеръ прибавилъ равный объемъ уксусной кислоты къ смѣси и тогда получилъ удовлетворительные результаты. Мы пробовали прибавить ледяной уксусной кислоты и въ самомъ дѣлѣ получили нѣсколько большія количества C_2H_5J, но комочекъ оставался и опредѣленіе этоксильной группы всеже давало низкіе результаты. Тогда мы стали брать растворъ іодистоводородной кислоты, насыщенный до отказа при охлажденіи льдомъ. Результаты анализовъ получаются при этомъ вполнѣ удовлетворительные для ди- и моноэтиловыхъ производныхъ дитимолиламина.

Самое же опредѣленіе производилось такъ. Къ 0,5 гр. этиловаго эфира прибавлялись 10 куб. с. іодистоводородной кислоты насыщенной на холоду (уд. в. около 2,00) и 3 куб. с. ледяной уксусной кислоты; сначала пропускался довольно быстро токъ угольной кислоты, но когда смѣсь начинаетъ закипать и выдѣляется масса газообразной іодистоводородной кислоты, токъ угольной кислоты замедлялся настолько, чтобы только пары іодистоводородной кислоты по возможности меньше дѣйствовали на пробку. Затѣмъ, когда отгонится главная порція газообразной іодистоводородной кислоты, опять пускали такой токъ угольной кислоты, чтобы можно было считать пузырьки. Продолжительность кипяченія для разныхъ препаратовъ была разная. Въ особенности трудно выдѣлялась вся этоксильная группа изъ этиловаго эфира тимохинонтимолимида, который приходилось кипятить не менѣе $3^1/_2$—4 часовъ чтобы получить всю этоксильную группу въ видѣ C_2H_5J. При опредѣленіи же этоксильной группы въ синей оксоніевой соли прибавлялось небольшое количество (0,1 гр.) краснаго фосфора, чтобы уменьшить количество выдѣляющагося іода отъ находящейся въ соли азотной кислоты.

Аппаратъ Цейзеля [2]) представляетъ большія неудобства, въ особенности при употребленіи уксусной кислоты. Во 1-хъ, въ немъ

---

[1]) Berl. Ber. 35, 1199 [*1902*].
[2]) M. f. ch. 6, 986 [*1885*].

	Хиноны	Лейкосоединенія.
Пара-дитимоліламинъ.	$HO-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-N=C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)=O$ анал. Либермановская краска.	$HO-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-NH-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-OH$ Получается при возстановленіи хинона; безцвѣтный растворъ.
Соль съ кислотой.	$HO-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-N=C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)=O(Ac)-H$ Наблюдается въ видѣ синяго раствора въ конц. сѣрной кислотѣ.	$HO-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-NH(=HJ)-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-OH$ анал. Получается при кипяченіи съ HJ кислотой этиловаго эфира тимохинонтимолимида и диэтиловаго эфира дитимоліламина
Соль съ щелочью.	$NaO-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-N=C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)=O$ Наблюдается въ щелочномъ растворѣ; голубого цвѣта. Выпадаетъ въ твердомъ видѣ въ конц. растворѣ щелочей и NaCl.	$NaO-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-NH-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-ONa$ Наблюдается при возстановленіи голубого щелочнаго раствора. Безцвѣтный растворъ.
Ацетильное производное.	$CH_3CO-O-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-N=C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)=O$ Наблюдается въ видѣ кирпично-краснаго осадка при окисленіи $FeCl_3$ *п*-ацетилтимолэтитимоліламина и при ацетилированіи голубого щелочнаго раствора хинона.	$CH_3CO-O-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-NH-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-OH$ Наблюдается при возстановленіи хинона; безцвѣтный растворъ.
Моноэтиловый эфиръ *п*-дитимоліламина.	$C_2H_5O-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-N=C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)=O$ анал. Получается при окисленіи $FeCl_3$ диэтиловаго эфира *п*-дитимоліламина.	$C_2H_5O-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-NH-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-OH$ Наблюдается при возстановленіи хинона.
Соль съ кислотой.	$C_2H_5O-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-N=C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)=O(Ac)-H$ Наблюдается въ видѣ синяго раствора въ конц. сѣрной кисл.; не переходитъ съ щелочами въ голубой.	$C_2H_5O-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-NH(=HJ)-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-OH$ Наблюдается въ видѣ крист. бѣлаго осадка при дѣйствіи на холоду HJ кислоты.
Соль съ щелочью.	Не существуетъ.	$C_2H_5O-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-NH-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-OH$ Наблюдается въ видѣ растворимой въ водѣ соли при возстановленіи хинона.
Ацетильное производное.	Не существуетъ.	$C_2H_5O-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-NH-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-O-COCH_3$ анал. Получается при ацетилированіи диэтиловаго эфира *п*-дитимоліламина.
Диэтиловый эфиръ *п*-дитимоліламина.	Возможно существованіе гидрата $C_2H_5-O-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-N=C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)=O(OH)-C_2H_5$	$C_2H_5O-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-NH-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-O-OC_2H_5$ анал. Получается изъ кислой соли хинона возстановленіемъ $SnCl_2$.
Соль съ кислотой.	$H-O(NO_3)(C_2H_5)-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-N(=O)=C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)=O(NO_3)-C_2H_5$ анал. Получается изъ этиловаго эфира тимола въ раств. укс. кисл. дѣйствіемъ кр. HNO_3. Синяго цвѣта.	$[C_2H_5O.C_{10}H_{12}]_2NH.HCl$ анал. $[C_2H_5O.C_{10}H_{12}]_2NH.HCl.SnCl_2 + 3H_2O$. анал. $[C_2H_5O.C_{10}H_{12}]_2NH.HJ$. анал.
Ацетильное производное.	Не существуетъ.	$C_2H_5O-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-N(CO-CH_3)-C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)-OC_2H_5$ анал. Получается при ацетилированіи диэтиловаго эфира *п*-дитимоліламина.
Соль съ щелочью.	Не существуетъ.	Не существуетъ.

Къ статьѣ Г. Деккера и Б. Солонины.

имѣются четыре пробки, которыя нужно хорошо пригнать; во 2-хъ, очень затруднительно присоединить калиаппаратъ и слѣдующую за нимъ трубку, такъ какъ онъ при этомъ пружинитъ и нерѣдко ломается; въ 3-хъ, на пробку, которая соединяетъ колбочку для кипяченія съ холодильникомъ, сильно дѣйствуютъ какъ іодистоводородная кислота, такъ и уксусная и иногда она не выдерживаетъ и одного опредѣленія; въ 4-хъ, при работѣ съ уксусной кислотой часть ея, охлаждаясь въ холодильной трубкѣ, легко можетъ быть переброшена въ калиаппаратъ и, наконецъ, въ 5-хъ, аппаратъ очень громоздокъ, занимаетъ много мѣста; сравнительно трудно хорошо его собрать.

Поэтому одинъ изъ насъ предложилъ аппаратъ (рис. 1 табл. XII), который устраняетъ всѣ вышеизложенные недостатки.

Аппаратъ, какъ и колбочку (рис. 2 табл. XII) съ спиртовымъ растворомъ азотнокислаго серебра можно помѣстить на одномъ штативѣ (рис. 3 табл. XII).

При опредѣленіи алкильной группы, присоединенной къ азоту, по способу Герцига и Мейера, [1]) можно пользоваться этимъ же аппаратомъ, но только нужно отрѣзать колбочку по линіи *a b*. Самый же аппаратъ готовитъ фирма Кэлеръ и Мартини въ Берлинѣ.

Женева. 14 іюля 1903 года, Университетская лабораторія.

Изъ химической лабораторіи Кіевскаго Политехническаго Института.

14. Дѣйствіе азотной кислоты на циклическіе кетоны.

М. Коновалова.

Сообщеніе 1-е. Дѣйствіе азотной кислоты на кетоны $C_{10}H_{16}O$ терпеноваго ряда.

Изслѣдованіе дѣйствія азотной кислоты на циклическіе кетоны мною начато давно: еще въ 1895 г. опубликовано было мною 1-е сообщеніе о нитрованіи ментона [2]). Результаты, полученные тогда мною съ ментономъ, нѣсколько отличались отъ результа-

---

[1]) M. f. ch. 15, 613 [*1894*]; 16, 599 [*1895*].

[2]) Ж. Р. Х. О. 27, 409 (1) (*1895*).

товъ работъ моихъ предшественниковъ надъ различными кетонами. Дальнѣйшія изслѣдованія надъ ментономъ В. П. Ижевскаго [1]), а также мои—надъ камфорой и туйономъ [2]) подтвердили общее высказанное мнѣніе, что кетоны могутъ нитроваться такъ же, какъ и углеводороды, безъ предварительнаго распаденія.

Въ настоящей замѣткѣ я изложу еще немногія новыя данныя о дѣйствіи слабой азотной кислоты на изомерные циклическіе кетоны терпеноваго ряда, формулы $C_{10}H_{16}O$. Изъ такихъ кетоновъ камфора и фенхонъ несомнѣнно имѣютъ вполнѣ предѣльный характеръ, слѣдовательно—бицикличны; а пулегонъ, дигидрокарвонъ и карвенонъ — непредѣльные кетоны, слѣдовательно — съ двойной связью. До нѣкоторой степени промежуточное положеніе занимаютъ— туйонъ и каронъ: по молекулярной рефракціи въ нихъ нѣтъ двойной связи, а вмѣстѣ съ тѣмъ въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ они реагируютъ какъ непредѣльныя соединенія. Въ нихъ предполагаютъ присутствіе трехчленнаго кольца.

О нитрованіи камфоры и туйона краткую замѣтку я уже сообщалъ, а дальнѣйшее изслѣдованіе продолжается.

1. Фенхонъ, по химическимъ свойствамъ очень близкій къ камфорѣ, представлялъ для меня большой интересъ въ отношеніи къ слабой азотной кислотѣ. Его я выдѣлилъ изъ укропнаго масла, которое было получено мною отъ Шиммеля по спеціальному заказу съ указаніемъ, чтобы оно было богато фенхономъ [3]). Это масло почти все кипѣло въ предѣлахъ 190°—195°. Фракцію 190°—195° я подвергъ систематической обработкѣ азотной кислотой для очистки. При постоянномъ перемѣшиваніи я нагрѣвалъ сначала до 80°, а затѣмъ до 100° съ азотной кислотой уд. в. 1,075 часа по четыре. Въ продуктѣ реакціи я разсчитывалъ обнаружить присутствіе продуктовъ нитрованія туйона; ихъ однако не оказалось, хотя туйонъ въ такихъ условіяхъ нитруется очень легко.

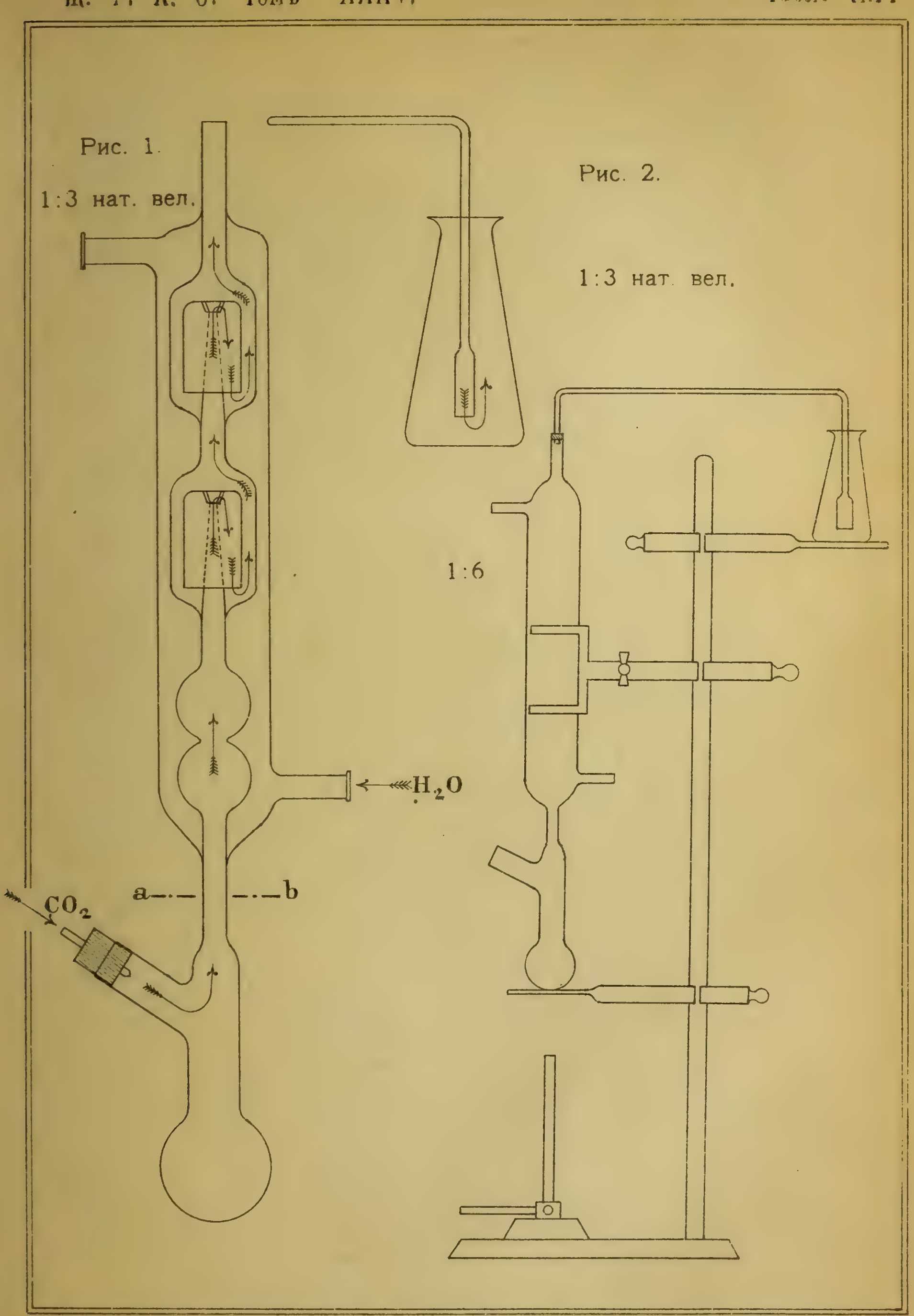
Далѣе, я нагрѣвалъ очищенный фенхонъ до кипѣнія съ азотной кислотой уд. в. 1,12. Въ продуктахъ реакціи опять не оказалось продуктовъ нитрованія фенхона. Наконецъ, я кипятилъ препаратъ, при постоянномъ взбалтываніи, съ азотной кислотой уд. в. 1,4 продолжительное время.

---

[1]) Изв. Моск. С. Х. Инст. *1899* г., 145.

[2]) Ж. Р. Х. О. 34, 45 (2) (*1902*)

[3]) Замѣчу, кстати, что укропное масло, пріобрѣтенное мною въ Кіевѣ въ Южно-русскомъ Обществѣ торговли аптекарскими товарами, почти нацѣло состояло изъ анетола.



Къ статьѣ Г. Деккера и Б. Солонины.

Автолит. Ф. Кремера. Спб.

Валлахъ [1]) совѣтуетъ кипятить съ обыкновенной концентрированной азотной кислотой, пока сначала бурые пары не посвѣтлѣютъ. Постоянное взбалтываніе у меня должно было ускорять процессъ очистки и дѣлать ее болѣе совершенною. Пары сдѣлались свѣтлыми довольно скоро, но я продолжалъ кипятить, пока вѣсъ взятаго для очистки матеріала почти уже пересталъ убывать, хотя реакція, видимо, окончательно не прекратилась. Я думаю, что въ такихъ условіяхъ уже самъ фенхонъ, хотя и весьма медленно, реагируетъ съ азотной кислотой. Послѣ обработки азотной кислотой фенхонъ былъ тщательно промытъ ѣдкимъ кали и перегнанъ съ водянымъ паромъ.

Высушенный хлористымъ кальціемъ онъ кипѣлъ 192° — 193°, при охлажденіи снѣгомъ съ солью нацѣло закристаллизовывался и плавился при 6°—7°. Удѣльный вѣсъ его $d_0^{24}=0,9462$; удѣльное вращеніе $[\alpha]_D^{24^\circ}=+60^\circ,9$.

Валлахъ [2]) химически чистому правому фенхону даетъ такія свойства: т. кип. 192° — 193°, т. пл. 5°—6°, $d_0^{19}=0,9465$; $[\alpha]=$ $=+71^\circ,97$.

Чистый фенхонъ по существующимъ указаніямъ даже при кипяченіи съ дымящей азотной кислотой замѣтно не измѣняется и только при продолжительномъ кипяченіи съ дымящей азотной кислотой становится замѣтнымъ дѣйствіе, при чемъ получаются органическія кислоты и нейтральное тяжелое масло неизвѣстнаго состава. Въ запаянныхъ трубкахъ съ дымящей азотной кислотой при 120° фенхонъ реагируетъ гораздо энергичнѣе, при чемъ получается много синильной кислоты. Вотъ что до сихъ поръ извѣстно было по интересующему насъ вопросу.

Я сначала испыталъ отношеніе фенхона къ азотной кислотѣ такой концентраціи, какою обычно пользуюсь для нитрованія углеводородовъ предѣльнаго характера, т. е. уд. в. 1,075. Нагрѣвалъ въ запаянныхъ трубкахъ по 10 к. с. фенхона съ 40 к. с. такой азотной кислоты до 120° часовъ 10—15. При вскрытіи трубокъ замѣчалось значительное давленіе. Маслообразный, пожелтѣвшій продуктъ реакціи тщательно промывался содой, растворъ которой при этомъ окрашивался въ краснооранжевый цвѣтъ. Промытое масло обработывалъ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали; разбавлялъ сильно водой. Хорошо отстоявшійся водный растворъ обработывалъ угольной кислотой, а оставшееся масло перегонялъ съ водянымъ паромъ.

---

[1]) Lieb. Ann. 263, 130.

[2]) Ibid. 268, 131; 272, 103.

Угольная кислота выдѣляла масло и кристаллическое вещество. Количество масла при послѣдующихъ нитрованіяхъ постепенно убывало, а кристалловъ—возрастало (относительно).

Съ водянымъ паромъ отгонялся не измѣненный фенхонъ, а перегонной колбѣ оставалось тяжелое масло, которое довольно скоро кристаллизовалось.

Чтобы имѣть представленіе объ относительныхъ количествахъ получающихся веществъ, приведу два опыта для примѣра.

1. Изъ 72 гр. фенхона послѣ нитрованія получено: 1) обратно 69 гр. неизмѣненнаго фенхона; 2) нейтральнаго кристаллическаго продукта—2 гр.; 3) растворимаго въ ѣдкой щелочи кристаллическаго вещества—0,2 гр.

2. Изъ 64 гр. фенхона послѣ нитрованія получено: 1) обратно 60 гр. неизмѣненнаго фенхона; 2) нейтральнаго кристаллическаго вещества 2 гр.; 3) растворимаго въ ѣдкой щелочи кристаллическаго вещества—0,25 рр.

Съ азотной кислотой уд. в. 1,1 при 120° реакція идетъ совершенно также, какъ съ кислотой уд. в. 1,075. При температурѣ же 125°—130° замѣчается разница въ отношеніи кислоты азотной обѣихъ концентрацій; именно, во-первыхъ, съ кислотой уд. в. 1,1 идетъ реакція значительно быстрѣе; во-вторыхъ, получается относительно больше вещества кристаллическаго, растворимаго въ ѣдкой щелочи. Напр., при 91 гр. фенхона получено:

1) обратно около 80 гр. неизмѣненнаго фенхона; 2) нейтральнаго кристаллическаго вещества 3 гр. и нейтральнаго жидкаго—около 1 гр.; 3) кристаллическаго вещества, растворимаго въ ѣдкой щелочи—1 гр.

Фенхонъ, отогнанный съ водянымъ паромъ отъ продуктовъ нитрованія, подвергался вновь нитрованію. Послѣ того какъ послѣдовательно фенхонъ былъ обработанъ разъ 7 кислотой уд. в. 1,075 и разъ 5 кислотой 1,1 (другая порція фенхона), было интересно посмотрѣть, сохранилъ ли этотъ фенхонъ свои первоначальныя свойства. Оказалось слѣдующее.

Какъ послѣ обработки азотной кислотой уд. в. 1,075, такъ равно и послѣ обработки кислотой уд. в. 1,1 фенхонъ имѣлъ прежнюю температуру кипѣнія; уд. в. немного повысился, а именно вмѣсто 0,9462 при 24°, онъ сталъ 0,9514 при 21°. Удѣльное вращеніе сохранилось почти неизмѣненнымъ:

до обработки было $[\alpha]_D^{24} = + 60°,9$

послѣ обработки азотной кислотой уд. в. 1,075 стало $[\alpha]_D^{21} = + 61°,1$

» » » » уд. в. 1,1 стало $[\alpha]_D^{21} = + 60°,9$

Слѣдовательно, получаемые продукты нитрованія образуются не изъ примѣсей къ фенхону, а изъ самаго фенхона. Интересно от-

мѣтить здѣсь еще и то, что слабая азотная кислота даже при температурѣ 125°—130° въ теченіе весьма продолжительнаго времени не измѣнила ни величины, ни знака вращенія фенхона.

Въ настоящее время я пока началъ изслѣдованіе кристаллическихъ продуктовъ дѣйствія азотной кислоты на фенхонъ.

Кристаллическое вещество, растворимое въ ѣдкой щелочи, трудно растворяется въ холодномъ петролейномъ эфирѣ. При медленномъ испареніи такого раствора, а также при быстромъ охлажденіи горячаго раствора, выпадаютъ сначала длинныя тонкія иглы, которыя плавятся при 86°—87°.

Изъ маточнаго раствора при полномъ испареніи растворителя выдѣляется вещество съ т. пл. 60°—80° (его очень мало); вѣроятно, здѣсь содержится первое тѣло, съ примѣсью быть можетъ масла.

Изъ 0,1153 гр. вещества съ т. пл. 86°—87° получено влажнаго азота 8,4 к. с. при 33° и 736 мм.

Найдено: N — 7,51%.

Требуется для формулы $C_{10}H_{15}(NO_2)O$ — 7,10%.

Слѣдовательно, анализъ указываетъ, что вещ. съ т. пл. 86°—87°—есть нитрофенхонъ. Химическія отношенія вполнѣ подтверждаютъ это: растворъ вещества въ ѣдкой щелочи даетъ рѣзкую реакцію на нитросоединеніе съ хлорнымъ желѣзомъ; если послѣднее прибавлять осторожно безъ большого избытка, то отлично окрашивается эфиръ въ красный цвѣтъ; если-же прибавлять избытокъ хлорнаго желѣза, то эфиръ постепенно обезцвѣчивается, а водный растворъ сильно окрашивается.

Реакція В. Мейера указываетъ, что это—вторичное нитросоединеніе. Оловомъ съ соляной кислотой оно возстановляется въ основаніе. Хлористоводородная соль его очень растворима въ водѣ, изъ нея не кристаллизуется, а въ эфирѣ не растворяется. Хлороплатинатъ—желтое кристаллическое вещество, растворимое въ водѣ.

Кристаллическое вещество, не растворимое въ ѣдкой щелочи, въ петролейномъ эфирѣ растворяется легче предыдущаго вещества. При быстромъ испареніи петролейнаго эфира оно выдѣляется въ перламутровыхъ чешуйкахъ, а при медленномъ—въ призмахъ моноклинической системы (съ плоскостями—основного пинакоида и клинодомы). Плавится вещ. при 96°,5—97°,5.

Анализы вещества, плавящагося при 96°,5—97°,5.

1. Изъ 0,1195 гр. вещ. получено влажнаго азота 8,2 к. с. при 30° и 736 мм.
2. Изъ 0,1515 гр. вещ. получено CO_2 0,3369 гр., воды — (утеряна).
3. Изъ 0,1500 гр. вещ. получено CO_2 0,3347 гр., H_2O 0,1063 гр.

	Найдено:			Требуется для:
	1.	2.	3.	$C_{10}H_{15}(NO_2)O$.
C	—	60,61%	60,85%	60,91%
H	—	—	7,87%	7,61%
N	7,20%	—	—	7,10%

При обыкновенной температурѣ ни водная, ни спиртовая щелочь не дѣйствуетъ на изслѣдуемое вещество; слѣдовательно, это—не первичное и не вторичное нитросоединеніе; а можетъ быть—или третичный нитрофенхонъ или азотистый эфиръ оксифенхона.

При дѣйствіи на это вещество олова съ соляной кислотой происходитъ энергичная реакція съ разогрѣваніемъ (въ спиртовомъ растворѣ). Продуктъ реакціи сполна растворяется въ кислотѣ; съ водянымъ паромъ изъ раствора отгоняется вещество, растворимое въ водѣ.

Изъ воды оно выдѣляется поташомъ и кипитъ при 255°—260°. Кислый растворъ, остающійся въ перегонной колбѣ, былъ обработанъ избыткомъ ѣдкаго кали; выдѣлилось много амміака и отогналось очень мало органическаго основанія. Такой же результатъ получился при новомъ опытѣ возстановленія при помощи цинковой пыли съ уксусной кислотой: изъ 2 гр. изслѣдуемаго соединенія получилось крайне мало органическаго основанія и 1,5 гр. нейтральнаго вещества съ т. кип. 255°—260°.

При помощи фракціонировки изъ этого вещества выдѣлена часть, кипящая, при 258°—260°; почти безцвѣтное, довольно густое и тяжелое масло.

Изъ 0,1117 гр. этого вещества получено CO_2 0,2913 гр., H_2O 0,1061 гр.

	Найдено:	Требуется для: $C_{10}H_{15}(OH)O$:
C	71,03%	71,42%
H	9,49%	9,53%

Какъ показалъ анализъ, это—оксифенхонъ.

Удѣльный вѣсъ его $d_0^{25} = 1{,}0071$; коэффиціентъ преломленія $n_D^{25} = 1{,}4636$; отсюда молекулярное лучепреломленіе $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d_0^{25}} = 45{,}99$, а для формулы $C_{10}H_{15}(OH)O$ молекулярное лучепреломленіе вычисляется 45,63. Легко растворяется въ эфирѣ, труднѣе въ водѣ, изъ которой выдѣляется поташомъ.

Такимъ образомъ, при дѣйствіи разведенной азотной кислоты на фенхонъ образуются два вещества формулы $C_{10}H_{15}(NO_2)O$. Одно изъ нихъ вторичное нитросоединеніе. Что же касается другого, то оно пока остается не извѣстнымъ. Хотя при возстановленіи

образованіе оксифенхона могло бы указывать на эфиръ азотистой кислоты, но нужно вспомнить, что при возстановленіи нитросоединеній мнѣ приходилось многократно констатировать образованіе безъазотистыхъ кислородныхъ соединеній (кетоновъ, алдегидовъ, спиртовъ) [1]. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ съ трудомъ удавалось изъ несомнѣнныхъ нитросоединеній получать основанія [2]. Въ виду этого для окончательнаго рѣшенія вопроса о нейтральномъ веществѣ $C_{10}H_{15}(NO_2)O$ необходимы новые опыты возстановленія.

Принимаемая въ настоящее время формула фенхона указываетъ

CH
H_2C — $CH-CH_3$
$C(CH_3)_2$
H_2C — CO
CH
Фенхонъ

CH
H_2C — CH_2
$C(CH_3)_2$
H_2C — CH_2
$C.CH_3$
Камфанъ.

на возможность образованія въ наибольшемъ количествѣ третичнаго нитросоединенія; возможны однако два изомера, такъ какъ подъ ближайшимъ вліяніемъ карбонила находятся двѣ группы CH. Сравнивая формулу строенія фенхона съ формулой камфана, который нитруется труднѣе и даетъ преимущественно вторичное нитросоединеніе [3]) можно думать, что фенхонъ легче подвергается дѣйствію азотной, кислоты слабой, именно потому, что въ немъ есть группа—$CHCH_3$ и, слѣдовательно, нейтральное кристаллическое вещество $C_{10}H_{15}(NO_2)O$ вѣроятно имѣетъ такую формулу строенія:

CH
H_2C — $C(NO_2)CH_3$
$C(CH_3)_2$
H_2C — CO
CH

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 30, 960 (*1898*).

[2]) Одинъ такой случай, особенно рѣзкій, я опишу въ слѣдующей статьѣ при изслѣдованіи надъ дифенилэтанами.

[3]) Ж. Р. Х. О. 34, 935 (*1902*).

Вторичныхъ нитрофенхоновъ можетъ быть два. Какому изъ изомеровъ соотвѣтствуетъ вещество съ т. пл. 86°—87°, пока рѣшить нельзя за отсутствіемъ данныхъ.

II. Пулегонъ (отъ Шиммеля) я перегналъ при 60 мм. Получилась наибольшая фракція съ т. к. 138°—140°. Удѣльный вѣсъ ея $d_0^{26}=0,963$, удѣльное вращеніе $[\alpha]_D^{26} = +23^0,74$. При 750 мм. кипитъ при 223°—224°.

Азотная кислота уд. в. 1,075 очень легко реагируетъ съ пулегономъ. Достаточно нагрѣть при постоянномъ взбалтываніи до 80° смѣсь изъ 1 объема пулегона и 4 объемовъ азотной кислоты уд. в. 1,075, какъ начинается энергичная реакція: температура смѣси сама собою поднимается до 90°.

Если взбалтывать около этой температуры часа 2—3, то все масло упадаетъ на дно и сильно бурѣетъ. Реакція идетъ и съ азотной кислотой уд. в. 1,036—только медленнѣе.

Продуктъ реакціи, отдѣленный отъ кислоты, промывался содой, обработывался ѣдкимъ кали (крѣпкимъ воднымъ, или спиртовымъ); при этомъ происходило саморазогрѣваніе, щелочная жидкость окрашивалась почти въ черный цвѣтъ. Ни содовый растворъ, ни щелочную вытяжку я пока не изслѣдовалъ, обративъ главное вниманіе на нейтральный продуктъ. Послѣдній я отгонялъ съ водянымъ паромъ. Сначала отгонялся легко неизмѣнившійся пулегонъ, за нимъ очень медленно гналось кристаллическое вещество. Оно очень легко растворялось въ уксусномъ эфирѣ, бензолѣ, труднѣе — въ этиловомъ эфирѣ и еще труднѣе—въ петролейномъ эфирѣ. Послѣ многократныхъ перекристаллизовокъ изъ этихъ растворителей удается получить при медленномъ испареніи или при медленномъ охлажденіи горячаго раствора три кристаллическія вещества: 1) съ т. пл. 96°—98°, 2) съ тем. плавл. 84°—86° и 3) съ т. пл. 64°—72°.

Первыя два вещества кристаллизуются въ одной и той же ромбической системѣ (комбинаціи призмы съ основными пинакоидами, макропинакоидомъ и брахидомой). Кристаллы, получаемые при очень медленномъ испареніи, особенно богаты плоскостями; а въ кристаллахъ, полученныхъ при болѣе быстромъ испареніи, преобладаютъ плоскости призмы и домы.

Всѣ фракціи въ растворѣ въ хлороформѣ окрашиваются парами брома.

Анализы кристалловъ съ т. пл. 84°—86°.

1. Изъ 0,1051 гр. вещ. получено влажнаго азота 10,4 куб. с. при 25° и 754 мм.
2. » 0,1910 » » » CO_2 0,3446 гр. H_2O потеряна
3. » 0,1645 » » » CO_2 0,2960 » H_2O 0,0964 гр.

	Найдено.			Требуется для
	1.	2.	3.	$C_{10}H_{16}(NO_2)_2O$
C	—	49,20%	49,37%	49,18%
H	—	—	6,51%	6,55%
N	10,95%	—	—	11,47%

Кристаллы съ т. пл. 96°—98°.

Изъ 0,1474 гр. вещ. получено влажнаго азота 14,9 куб. с. при 29° и 743 мм.

Найдено азота	N	10,77%
Требуется для $C_{10}H_{16}(NO_2)_2O$	N	11,47%

Кристаллы съ т. пл. 64°—72°.

Изъ 0,1211 гр. вещ. получено влажнаго азота при 33° и 740 мм. 13,6 куб. с.

Найдено азота	N	11,64%
Требуется для $C_{10}H_{16}(NO_2)_2O$	N	11,47%

Такимъ образомъ всѣ три фракціи кристалловъ имѣютъ одинъ и тотъ же составъ $C_{10}H_{16}(NO_2)_2O$. При возстановленіи всѣ фракціи даютъ также основанія, составъ которыхъ пока еще не опредѣленъ. Такъ какъ всѣ три фракціи имѣютъ предѣльный характеръ, то, очевидно, двѣ группы NO_2 встали въ пулегонѣ по мѣсту двойной связи. Будутъ ли онѣ обѣ группы нитро, или одна при нихъ группа азотистаго эфира,—этотъ вопросъ рѣшается дальнѣйшимъ изслѣдованіемъ. При многократныхъ опытахъ дѣйствія на пулегонъ азотной кислоты я получилъ одинъ разъ вещество нейтральное, плавящееся около 123°. Анализы его дали такой результатъ.

1. Изъ 0,1106 гр. вещ. получено влажнаго азота 7,2 куб. с. при 23° и 754 мм.
2. » 0,1197 » » » CO_2 0,2602 гр., H_2O 0,0868 гр.

	Найдено.		Требуется для	
	1.	2.	$C_{10}H_{16}O(NO_2)(OH)$	$C_{10}H_{15}(NO_2)O$.
C	—	59,29%	55,81%	60,91%
H	—	8,05%	7,90%	7,61%
N	7,27%	—	6,54	7,10

Вещества было такъ мало, что я не могъ повторить анализа на углеродъ и водородъ. При возстановленіи изъ него получается основаніе, составъ котораго, судя по составу платината, близокъ къ $C_{10}H_{15}(NH_2)O$.

Съ пулегономъ я продѣлалъ еще опытъ непосредственнаго присоединенія къ нему азотноватой окиси въ растворѣ въ петролейномъ эфирѣ. Реакція шла при охлажденіи снѣгомъ: выдѣлялось постепенно зеленоватое масло. Оно не кристаллизовалось ни на воздухѣ, ни въ пустотѣ, разогрѣвалось при обработкѣ спиртовой ѣдкой щелочью. Послѣ разбавленія водой раствора въ спиртовой щелочи, выдѣлялось желтобурое масло, которое постепенно кристаллизовалось. Плавились эти кристаллы при 84°—87° и по всѣмъ признакамъ

были тождественны съ соотвѣтствующими кристаллами, полученными при дѣйствіи на пулегонъ слабой азотной кислотой.

III. Дигидрокарвонъ и карвенонъ реагируютъ съ азотной кислотой уд. в. 1,075 очень легко: дигидрокарвонъ уже при 80°, а карвенонъ при 85°—90°. Получаются азотистые продукты, между коими есть нитросоединенія. Если взбалтывать при указанныхъ температурахъ дигидрокарвонъ или карвенонъ съ азотной кислотой часа 2, то остается непрореагировавшее вещество въ неизмѣненномъ видѣ: карвенонъ остается карвенономъ, какъ и дигидрокарвонъ дигидрокарвономъ. Фактъ атотъ заслуживаетъ вниманія, если вспомнить, съ какою легкостью дигидрокарвонъ изомеризуется при дѣйствіи кислотъ въ карвенонъ.

Изложенныя въ этомъ сообщеніи данныя приводятъ къ слѣдующимъ заключеніямъ.

1. Кетоны $C_{10}H_{16}O$ (терпеноваго ряда) предѣльнаго характера— камфора и фенхонъ — реагируютъ съ слабой кислотой сравнительно трудно. Присутствіе группы—$CHCH_3$ облегчаетъ дѣйствіе азотной кислоты (фенхонъ реагируетъ легче, чѣмъ камфора).

2. Кетоны непредѣльнаго характера $C_{10}H_{16}O$ (терпеноваго ряда) очень легко реагируютъ со слабой азотной кислотой; пулегонъ даетъ присоединенія по мѣсту двойной связи.

3. Слабая азотная кислота въ описанныхъ условіяхъ не изомеризуетъ циклическихъ кетоновъ.

4. Въ общемъ—циклическіе кетоны относятся къ слабой азотной кислотѣ такъ же, какъ и углеводороды.

Кіевъ. 27 сентября 1903 г.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Университета.

Объ α-іодпропіоновой кислотѣ.

В. Зернова.

Кромѣ различныхъ обходныхъ способовъ, α-іодзамѣщенныя жирныя кислоты удается приготовить непосредственно изъ соотвѣтствующихъ незамѣщенныхъ кислотъ дѣйствіемъ хлористаго іода въ присутствіи избытка пятихлористаго фосфора. Такимъ путемъ мною

были получены нѣкоторыя жирныя іодкислоты [1]), и онѣ оказались чистыми, хорошо кристаллизующимися веществами.

α-Іодпропіоновая кислота была уже давно описана Вихельгаусомъ [2]), который приготовилъ ее изъ соотвѣтственной молочной кислоты дѣйствіемъ двуіодистаго фосфора, какъ густой, некристаллизующійся сиропъ. Въ виду того, что эта послѣдняя реакція конечно можетъ сопровождаться образованіемъ побочныхъ продуктовъ, отъ которыхъ трудно отдѣлаться, я приготовилъ эту кислоту іодированіемъ.

Реакція съ хлористымъ іодомъ и пятихлористымъ фосфоромъ въ случаѣ пропіоновой кислоты идетъ не такъ гладко, какъ съ высшими кислотами того же ряда: какъ скоро концентрація образующагося іодпродукта дѣлается сколько нибудь значительной, начинается дальнѣйшее разложеніе его хлористымъ іодомъ; но это легко замѣтить по появленію интенсивной іодной окраски и во время прервать реакцію. Нагрѣвая при 65° смѣсь 1 мол. пропіоновой кислоты, $1^1/_4$ молекулы пятихлористаго фосфора, 2 мол. хлороформа и прибавляя по каплямъ жидкій однохлористый іодъ до появленія іодной окраски удается приготовить іодкислоту хотя и съ небольшимъ выходомъ. Продуктъ реакціи, обработанный ледяной водой и промытый содой послѣ продолжительнаго встряхиванія съ водой, сушки и отгонки хлороформа, далъ масло, застывшее въ эксикаторѣ въ игольчатые кристаллы. Отжатые и перекристаллизованные изъ петролейнаго эфира, они плавились при 44,5°—45,5°.

Опредѣленіе іода:

0,2053 гр. кислоты, прокипяченные съ ѣдкой щелочью, были протитрованы азотнокислымъ серебромъ (по Фольгардту); пошло $^1/_{10}$ норм. раств. $AgNO_3$, что отвѣчаетъ 63,33% J, вычислено для $C_3H_5JO_2$ 63,45%.

Кислота крайне легко растворима во всѣхъ органическихъ растворителяхъ, нѣсколько труднѣе растворяется въ петролейномъ эфирѣ, въ водѣ растворима мало.

Іодкислота, тождественная съ описанной, получается при обработкѣ α-бромпропіоноваго эфира іодистымъ каліемъ въ спиртовомъ растворѣ и послѣдующимъ омыленіемъ эфира водой и ѣдкимъ баритомъ на холоду.

Большинство солей α-іодпропіоновой кислоты крайне легко растворимы въ водѣ.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. **32**, (*1900*) 804.

[2]) Lieb. Ann. **144**, 352.

Литіевая соль $LiC_3H_4JO_2 + H_2O$. Получена нейтрализаціей кислоты углекислымъ литіемъ; водный растворъ соли, сконцентрированный въ эксикаторѣ до густоты сиропа, медленно застываетъ въ мелкіе игольчатые кристаллы; отжатые и высушенные въ бумагѣ, они при анализѣ дали:

0,6463 гр. въ пустотѣ и подъ конецъ въ водяной банѣ потеряли 0,0583 гр., т. е. 8,04% H_2O, для приведенной формулы вычислено: 9,02%; перенесенная въ тигель и прокаленная, соль дала Li_2SO_4 0,1586 гр. т. е. 3,13% Li (отнесено къ водной соли); для формулы вычислено: Li 3,14%.

Магніевая соль $Mg(C_3H_4JO_2)_2 + 4^1/_2H_2O$.

Приготовлена нейтрализаціей кислоты углекислымъ магніемъ; при выпариваніи воднаго раствора въ эксикаторѣ получается въ видѣ игольчатой кристаллической массы; отжатая и высушенная въ бумагѣ соль при анализѣ дала:

0,5599 гр. соли потеряли въ пустотѣ, потомъ при 100° 0,0883 гр., т. е. 15,17% H_2O; вычислено: 16,11% H_2O; осажденнаго изъ воднаго раствора соли $Mg_2P_2O_7$ получено 0,1235 гр. или 4,82% водной соли; для формулы вычислено 4,84% Mg.

Баріевая соль $Ba(C_3H_4O_2J)_2$. Получена титрованіемъ кислоты баритовой водой и испареніемъ раствора въ эксикаторѣ въ видѣ камедеобразной массы.

Мѣдная соль $Cu(C_3H_4O_2J)_2$. Получается при смѣшеніи растворовъ одной изъ описанныхъ солей и солей мѣди въ видѣ смолистыхъ хлопьевъ, затвердѣвающихъ при стояніи; изъ крѣпкаго спирта—изумрудныя иглы.

0,3532 гр. соли, растворенные въ слабой соляной кислотѣ и осажденные сѣроводородомъ, дали Cu_2S 0,0620 гр. или Cu 14,01%, вычислено 13,78% Cu.

Воздушносухая соль не теряетъ въ вѣсѣ въ эксикаторѣ, въ водяной банѣ соль начинаетъ слегка разлагаться. Соль очень мало растворима въ водѣ, легко въ эфирѣ и спиртѣ. При быстромъ испареніи эфирныхъ растворовъ осѣдаетъ въ видѣ смолистыхъ капель.

Работа сдѣлана въ лабораторіи проф. Н. Д. Зелинскаго.

Москва, сентябрь 1903 года.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Сельско-Хозяйственнаго Института.

О дѣйствіи азотноватой окиси на кислоты ряда $C_nH_{2n-2}O_2$.

И. В. Егорова.

(Статья четвертая).

О дѣйствіи азотноватой окиси на аллилуксусную кислоту, ея этильный эфиръ и на пропилиденуксусную кислоту и ея этильный эфиръ.

I. О дѣйствіи N_2O_4 на аллилуксусноэтильный эфиръ.

Этильный эфиръ аллилуксусной кислоты былъ полученъ по способу Зейдлера [1]) путемъ омыленія алкоголятомъ натрія аллилацетоуксуснаго эфира. Полученный такимъ образомъ аллилуксусный эфиръ кипѣлъ при 753 мм. послѣ двухъ перегонокъ съ дефлегматоромъ при 143°—146° и при храненіи въ теченіе 3 лѣтъ совершенно не измѣнялся.

Такой аллилуксусноэтильный эфиръ былъ растворенъ въ 4—5 объемахъ петролейнаго эфира, охлажденъ ледяной водой и обработанъ теоретическимъ количествомъ азотноватой окиси, которая, растворенная въ петролейномъ эфирѣ, понемногу прибавлялась къ аллилуксусному эфиру. Ходъ реакціи наблюдался по погруженному внутрь реагирующей жидкости термометру. Послѣ всякаго новаго приливанія азотноватой окиси, температура немного повышалась (не выше + 5°). При этомъ вначалѣ вся жидкость окрасилась въ зеленоватый цвѣтъ, оставаясь прозрачной; скоро затѣмъ появилась муть, которая собралась на днѣ колбы въ зеленую жидкость. Приблизительно черезъ 5 часовъ по окончаніи прибавленія азотноватой окиси (все это время колба стояла въ ледяной водѣ) зеленый цвѣтъ исчезъ, а нижній слой желтоватаго цвѣта выдѣлялъ газы. Нижній слой былъ отдѣленъ дѣлительной воронкой и промытъ два раза сухимъ петролейнымъ эфиромъ (всякій разъ бралось 15—20 объемовъ). Его получилось изъ 15 гр. аллилуксуснаго эфира 23 грамма.

Продержанный въ теченіе двухъ недѣль въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой, натристой известью и стружками параффина, онъ пред-

---

[1]) Lieb. Ann. 187. 39.

ставлялъ изъ себя светложелтое густое масло, не выдѣляющее никакихъ газовъ при помѣшиваніи палочкой, при нагрѣваніи разлагающееся съ выдѣленіемъ бурыхъ окисловъ азота, въ ѣдкомъ кали растворяющееся съ краснымъ цвѣтомъ.

Въ этомъ веществѣ былъ опредѣленъ азотъ.

1) Взято 0,2345 гр. вещества, при сожиганіи по Дюма въ закрытой трубкѣ получено 18,75 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при 20° и 742 мм. давленія, т. е. 8,92%.

2) 0,1332 гр. вещества дали 10,6 к. с., влажнаго азота, измѣреннаго при 746 мм. и при 19°, т. е. 8,98%.

Для $C_7H_{12}N_2O_6$	требуется по теоріи	12,7% N
$C_7H_{12}O_2NO_2OH$	»	6,96%
Найдено	8,98% и	8,92% N

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса, произведенное по методу Рауля съ термометромъ Бекмана по пониженію температуры замерзанія уксуснокислаго раствора дало, 219.

Количество растворителя 16,86 гр. вещества взято 0,3743 гр. Пониженіе получено 0,395°. Найденъ молекулярный вѣсъ 219.

2) Количество растворителя 16,86 гр., количество раствореннаго вещества 0,6024 гр. Пониженіе температуры замерзанія наблюдалось 0,635°. Откуда молекулярный вѣсъ вычисляется равнымъ 219.

Для $C_7H_{12}O_2N_2O_4$	молекул. вѣсъ	220	Найдено
$C_7H_{12}O_2NO_2OH$	» »	201	1) 219 2) 219

На основаніи опредѣленія азота и молекулярнаго вѣса можно вывести заключеніе, что данное вещество представляетъ изъ себя, по всей вѣроятности, смѣсь двуазотнаго и одноазотнаго производныхъ и является мономеромъ.

II. О дѣйствіи N_2O_4 на аллилуксусную кислоту.

Аллилуксусная кислота была получена по способу Конрада и Бишофа [1]) разложеніемъ аллилмалоновой кислоты продолжительнымъ кипяченіемъ съ обратнымъ холодильникомъ. Полученная такимъ образомъ кислота кипѣла послѣ двухъ перегонокъ 177°—187°. Изъ 50 гр. малоноваго эфира и небольшого избытка противъ теоріи іодистаго аллила получено 13 граммовъ аллилуксусной кислоты.

При обработкѣ азотноватой окисью аллилуксусной кислоты, растворенной въ петролейномъ эфирѣ, получено желтое масло, нерастворимое въ петролейномъ эфирѣ, при нагрѣваніи разлагающееся

---

[1]) Lieb. Ann. 204, 170.

съ выдѣленіемъ бурыхъ окисловъ азота. При стояніи въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой и натристой известью продуктъ присоединенія густѣетъ, бурѣетъ и выдѣляетъ кристаллы, которые послѣ перекристаллизовки изъ эфира не содержали азота, плавились 184°—185° и имѣли кислую реакцію на лакмусъ.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса этой кислоты, произведенное по методу Рауля съ термометромъ Бекмана по пониженію температуры замерзанія уксуснокислаго раствора, дало 121.

Количество растворителя 16,58 гр.; вещества взято 0,1552 гр., пониженіе темпер. замерзанія наблюдалось 0,3°.

Эти кристаллы были янтарной кислотой, которая имѣетъ температуру плавленія 185° и молекулярный вѣсъ 118. Янтарная кислота могла образоваться при распаденіи продукта присоединенія, при чемъ это распаденіе произошло по мѣсту бывшей двойной связи.

Въ бурый цвѣтъ окрашенный продуктъ присоединенія азотноватой окиси къ аллилуксусной кислотѣ, простоявшей около 4 мѣсяцевъ въ пустотѣ, былъ обработанъ титрованнымъ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали. Въ качествѣ индикатора употребленъ фенолфталеинъ.

0,3303 гр. вещества были растворены въ абсолютномъ спиртѣ, къ которому былъ прибавленъ фенолфталеинъ. При подливаніи ѣдкаго кали замѣчалось появленіе краснобураго окрашиванія, при чемъ до появленія краснаго цвѣта пришлось прибавить 24,8 к. с. ѣдкаго кали (въ 1 к. с. содержалось 0,00602 гр. KOH), т. е. пошло на нейтрализацію 45,2% KOH. Затѣмъ былъ прилитъ избытокъ ѣдкаго кали, и жидкость, запертая трубкой съ натристой известью, оставлена на сутки. Черезъ сутки непрореагировавшее ѣдкое кали протитровано сѣрной кислотой, при чемъ оказалось, что ѣдкаго кали потратилось еще 9,7 к. с., т. е. 17,7%. Послѣ разбавленія водой протитрованной жидкости и подкисленія ея сѣрной кислотой была найдена азотистая кислота. Какъ будетъ показано въ статьѣ 5, такое отношеніе къ ѣдкому кали характерно для азотистыхъ эфировъ нитрооксикислотъ.

Итакъ, принимая во вниманіе пока только свойства продуктовъ присоединенія азотноватой окиси къ аллилуксусноэтильному эфиру и аллилуксусной кислотѣ, нужно признать, что они представляютъ изъ себя смѣсь, состоящую изъ продуктовъ присоединенія NO_2—ONO, NO_2—OH и, можетъ быть, NO_2—NO_2.

III. Возстановленіе продуктовъ присоединенія N_2O_4 къ аллиловой кислотѣ и ея этильному эфиру.

Продуктъ присоединенія, полученный изъ аллилуксуснаго эфира, былъ возстановленъ оловомъ и соляной кислотой при тѣхъ же условіяхъ, какъ описано при кротоновой кислотѣ. Олово удалено сѣроводородомъ, а соляная кислота и амміакъ кипяченіемъ съ окисью свинца. Свинецъ, перешедшій въ растворъ, вновь выдѣленъ сѣроводородомъ. Для удаленія послѣднихъ слѣдовъ соляной кислоты фильтратъ отъ сѣрнистаго свинца обработанъ окисью серебра при нагрѣваніи на водяной банѣ, при чемъ замѣчалось выдѣленіе зеркала металлическаго серебра. Фильтратъ отъ избытка окиси серебра при пропусканіи въ него сѣроводорода выдѣлилъ большое количество сѣрнистаго серебра, которое было отдѣлено фильтрованіемъ. Прозрачный растворъ основанія выпаренъ на водяной банѣ, при чемъ получилась густая буроватая жидкость съ характернымъ запахомъ, въ которой, несмотря на долгое стояніе въ пустотѣ, не было замѣтно никакихъ кристалловъ.

Изъ такого вещества былъ полученъ платинатъ. Основаніе, имѣвшее видъ густого сиропа, растворено въ слабой соляной кислотѣ, сюда прибавленъ избытокъ воднаго раствора хлорной платины. Полученный такимъ образомъ растворъ поставленъ въ эксикаторъ. Черезъ нѣкоторое время стали замѣтны длинные иглообразные кристаллы. Тогда жидкость была вполнѣ выпарена и полученная твердая масса для удаленія избытка хлорной платины обработана спиртомъ; то, что не растворилось въ спиртѣ, растворено въ водѣ, и водный растворъ оставленъ кристаллизоваться. Такимъ образомъ былъ полученъ платинатъ въ видѣ длинныхъ тонкихъ иглъ. Въ немъ была опредѣлена платина.

0,1778 гр. платината, высушеннаго при 95°, дали 0,0611 гр. металлической платины, т. е. 34,36% Pt.

Для $CH_2(NH_2HCl)CH(NH_2HCl)CH_2CH_2CO_2C_2H_5PtCl_4$ требуется 34,22% Pt.
Найдено 34,36%

Такимъ образомъ, въ продуктѣ возстановленія продукта присоединенія азотноватой окиси къ аллилуксусноэтильному эфиру было показано присутствіе діамидокислоты.

Для полученія свободной и чистой діамидовалеріановой кислоты, которая, принимая во вниманіе строеніе аллилуксусной кислоты, должна имѣть вполнѣ опредѣленное строеніе, именно, быть $\gamma\delta$-діа-

мидовалеріановой кислотой, я подвергъ возстановленію продуктъ присоединенія къ аллилуксусной кислотѣ. Изъ основанія, полученнаго при возстановленіи, былъ приготовленъ платинатъ, имѣющій видъ иглъ, въ которомъ была опредѣлена платина.

0,1330 гр. платината дали при сжиганіи 0,047 гр. металлической платины, т. е. 35,34% Pt.

Для $CH_2(NH_2HCl)CH(NH_2HCl)CH_2CH_2CO_2HPtCl_4$ требуется 35,95% Pt.
Найдено 35,34% Pt.

Такой платинатъ былъ употребленъ для полученія изъ него свободной діамидокислоты. Для этого водный его растворъ обработанъ при нагрѣваніи влажной окисью серебра и потомъ сѣроводородомъ. Такимъ образомъ была удалена платина и соляная кислота и былъ полученъ безцвѣтный растворъ свободнаго основанія, который при состояніи въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой очень скоро сталъ желтѣть и по выпариваніи далъ бурое смолообразное вещество, въ которомъ не было замѣтно ни малѣйшаго признака кристаллизаціи. Очевидно, діамидокислота является непрочнымъ веществомъ.

Не удалось достигнуть лучшихъ результатовъ и при попыткѣ выдѣлить діамидокислоту изъ продукта возстановленія, переходя черезъ пикратъ или соединеніе съ фосфорновольфрамовой кислотой. Хотя въ послѣднемъ случаѣ и было получено кристаллическое производное, но въ сравнительно маломъ количествѣ, такъ что для подробнаго изученія γδ-діамидовалеріановой кислоты пришлось бы переработать много аллилуксусной кислоты, что, при ея трудной доступности, было для меня невозможно. Между тѣмъ діамидокислоты представляютъ изъ себя вещества, наименѣе изученныя, но очень важныя съ точки зрѣнія познанія строенія бѣлковыхъ тѣлъ, при распаденіи которыхъ онѣ получаются. До настоящаго времени мы знаемъ только три діамидокислоты: діамидоуксусную, αδ-діамидовалеріановую [1]) (орнитинъ) и αε-діамидокапроновую [2]).

Въ первой кислотѣ двѣ группы амидо стоятъ при одномъ и томъ же атомѣ углерода, а въ двухъ послѣднихъ онѣ отдѣлены цѣпью атомовъ углерода. Полученная мною γδ-діамидовалеріановая кислота является новой діамидокислотой, у которой двѣ группы амидо помѣщены при сосѣднихъ атомахъ углерода.

---

[1]) E. Fischer, Berl. Ber. 34, 455.
[2]) E. Fischer und Weigert. Berl. Ber. 35, 3774.

Принимая во вниманіе свойства продукта присоединенія азотноватой окиси къ аллилуксусной кислотѣ, нужно ждать, что при его возстановленіи получилась, кромѣ діамидовалеріановой кислоты, еще амидооксвалеріановая кислота. Но, къ сожалѣнію, я не былъ въ состояніи выдѣлить ее изъ продукта возстановленія.

IV. О дѣйствіи азотноватой окиси на пропилиденуксусноэтильный эфиръ и пропилиденуксусную кислоту.

1. Пропилиденуксусноэтильный эфиръ былъ полученъ изъ нормальной валеріановой кислоты бромированіемъ послѣдней по способу Гелль-Фольгарта-Зелинскаго и отнятіемъ бромистаго водорода изъ полученнаго такимъ образомъ α-бромвалеріановаго эфира при нагрѣваніи его съ хинолиномъ [1]).

При насыщеніи азотноватой окисью пропилиденуксусноэтильнаго эфира въ растворѣ въ петролейномъ эфирѣ при охлажденіи ледяной водой полученъ продуктъ присоединенія въ видѣ желтоватаго масла, нерастворимаго въ петролейномъ эфирѣ, при нагрѣваніи на голомъ огнѣ разлагающагося съ выдѣленіемъ бурыхъ окисловъ азота, и растворяющагося въ ѣдкомъ кали съ оранжевобурымъ цвѣтомъ. Въ этомъ продуктѣ присоединенія, простоявшемъ въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой, натристой известью и стружками параффина около двухъ недѣль, былъ опредѣленъ азотъ.

0,1849 гр. вещества при сожженіи по Дюма дали 14,8 к. с. влажнаго азота измѣреннаго при 24° и давленіи 746 мм., т. е. 8,8% N

Для $C_7H_{12}O_2N_2O_4$	требуется	12,7% N
» $C_7H_{12}O_2NO_2OH$	»	6,96%
найдено	»	8,8% N

Такимъ образомъ, продуктъ присоединенія азотноватой окиси къ пропилиденуксусноэтильному эфиру представляетъ изъ себя смѣсь продукта присоединенія N_2O_4 и NO_2OH.

2. Пропилиденуксусная кислота $CH_3CH_2CH=CHCO_2H$ была получена по способу Комненоса [2]) нагрѣваніемъ въ теченіе 36 часовъ равныхъ вѣсовыхъ частей малоновой кислоты и пропіоноваго алдегида съ $^1/_2$ частью ледяной уксусной кислоты. Смѣсь была помѣщена въ круглодонную колбу, соединенную съ обратнымъ холодильникомъ и запертую ртутнымъ запоромъ въ 300 см.

---

[1]) Hans Rupe, Max Ronus und Walther Lotz. Berl. Ber. *1902*. 4265.

[2]) Komnenos, Lieb. Ann. *1883*, 218, 166.

длиной. Продуктъ реакціи перегонялся, и въ работу взята фракція 185°—200°.

Пропилиденуксусная кислота была растворена въ петролейномъ эфирѣ и обработана небольшимъ избыткомъ азотноватой окиси. Реакція велась при охлажденіи снѣговой водой. Съ первыхъ же капель азотноватой окиси, прибавленныхъ къ раствору пропилиденуксусной кислоты, замѣчалось позеленѣніе и поднятіе температуры до +7°. Затѣмъ появлялась муть, собирающаяся на днѣ колбы въ зеленоватую жидкость. Такъ какъ температура въ теченіе долгаго времени держалась около + 7°, не подымаясь и не опускаясь, то изъ этого можно вывести заключеніе, что реакція присоединенія идетъ сравнительно медленно. Послѣ прибавленіи всей азотноватой окиси продуктъ реакціи поставленъ за форточку (темп. наружнаго воздуха—10°—15°). Черезъ 2 дня нижній слой оказался окрашеннымъ въ бурый цвѣтъ и сильно пѣнился отъ выдѣленія газовъ (главнымъ образомъ углекислоты, окиси же и закиси азота найдено не было). Такой продуктъ былъ поставленъ въ пустоту надъ сѣрной кислотой, натристой известью и параффиномъ. Черезъ 2 мѣсяца на днѣ сосуда, въ которомъ находился продуктъ присоединенія, оказалось много ланцетовидныхъ кристалловъ щавелевой кислоты (по реакціи съ $CaCl_2$), а самъ продуктъ представлялъ изъ себя густое бураго цвѣта масло съ очень рѣзкимъ запахомъ, при нагрѣваніи въ пробиркѣ на голомъ огнѣ разлагающееся съ выдѣленіемъ бурыхъ окисловъ азота, въ ѣдкомъ кали растворяющееся съ краснобурымъ цвѣтомъ.

Отношеніе его къ титрованному спиртовому раствору ѣдкаго кали было совершенно такое же, какъ и при аллилуксусной кислотѣ, т. е. послѣ того, какъ часть ѣдкого кали пошла на нейтрализацію свободныхъ кислотъ и на образованіе соли нитросоединенія, другая часть потратилась на омыленіе азотистаго эфира нитрооксикислоты при чемъ, послѣ подкисленія сѣрной кислотой протитрованной жидкости, въ ней была найдена азотистая кислота.

Такимъ образомъ, продуктъ дѣйствія азотноватой окиси на пропилиденуксусную кислоту представляетъ изъ себя смѣсь продукта присоединенія NO_2OH и NO_2ONO къ частицѣ пропилиденуксусной кислоты.

Интересно саморазложеніе этого продукта присоединенія при долгомъ стояніи. Какъ указано было выше, даже при храненіи продукта присоединенія въ пустотѣ онъ разлагается съ выдѣленіемъ щавелевой кислоты. Если же оставить продуктъ присоедине-

нія въ колбѣ, только прикрытой стаканомъ отъ пыли, стоять на воздухѣ въ теченіе нѣсколькихъ мѣсяцевъ, то количество кристалловъ щавелевой кислоты значительно увеличивается, рѣзкій запахъ, свойственный продукту присоединенія, исчезаетъ и смѣняется запахомъ жирныхъ кислотъ. При отгонкѣ съ водянымъ паромъ летучая кислота была отогнана; изъ нея, насыщеніемъ мѣломъ, была получена кальціевая соль, а изъ послѣдней, обмѣннымъ разложеніемъ съ азотнокислымъ серебромъ, серебряная соль, которая послѣ перекристаллизаціи была анализирована. Соль эта при храненіи въ въ пустотѣ подъ темнымъ колпакомъ слабо разлагается.

0,2842 гр. соли дали послѣ прокаливанія 0,1724 гр. металлическаго серебра, т. е. 60,6%.

Для пропіоновокислаго серебра $C_3H_5O_2$ Ag треб. 59,7% Ag.
Найдено 60,6% Ag.

Нѣсколько большее противъ теоріи количество серебра найдено, вѣроятно, вслѣдствіе того, что соль при храненіи немного разложилась.

Такимъ образомъ, подобно тому какъ продуктъ присоединенія къ аллилуксусной кислотѣ распадается по мѣсту бывшей двойной связи, давая янтарную кислоту и, вѣроятно, муравьиную (или воду и углекислоту), такъ и продуктъ присоединенія къ пропилиденуксусной кислотѣ распадается на пропіоновую и щавелевую.

3. Возстановленіе продукта присоединенія азотноватой окиси къ пропилиденуксусной кислотѣ. Сырой продуктъ присоединенія къ пропилиденуксусной кислотѣ былъ возстановленъ при тѣхъ же условіяхъ, какъ описано выше. Отдѣленный отъ олова и соляной кислоты, онъ по выпариваніи представлялъ изъ себя густой сиропъ, не кристаллизующійся, несмотря на долгое стояніе въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой, а только высыхающій въ прозрачную стекловидную массу. Попытки перевести его въ какую-нибудь кристаллическую соль были безуспѣшны. Если же концентрированный водный растворъ его осаждать смѣсью спирта съ эфиромъ, то удается получить твердое бѣлое тѣло, въ высшей степени легко расплывающееся на воздухѣ. Это вещество, промытое смѣсью спирта съ эфиромъ и высушенное въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой въ запаянномъ капиллярѣ плавилось, не разлагаясь повидимому, около 125°. Въ немъ былъ опредѣленъ азотъ.

0,1176 гр. вещества при сожженіи по Дюма дали 9,7 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при 23° и 746 мм. давленія, т. е. 9,12% N.

Для $C_5H_8O_2OHNH_2 . H_2O$ требуется 9,28% N
Найдено 9,12% N

Хотя опредѣленіе воды въ полученномъ такимъ образомъ веществѣ и не было сдѣлано, тѣмъ не менѣе присутствіе ея въ частицѣ весьма вѣроятно, потому что температура плавленія вещества была, по сравненію съ выше описанными амидооксикислотами, слишкомъ низкой.

Итакъ, принимая во вниманіе какъ свойства самаго продукта присоединенія, такъ и основанія, полученнаго при его возстановленіи, нужно признать, что дѣйствіе азотноватой окиси на пропилиденуксусную кислоту вполнѣ одинаково съ дѣйствіемъ ея на акриловую и кротоновую кислоты.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Сельско-Хозяйственнаго Института.

О дѣйствіи азотноватой окиси на кислоты ряда $C_nH_{2n-2}O_2$.

И. В. Егорова.

(*Статья пятая*).

О дѣйствіи азотноватой окиси на олеиновую и элаидиновую кислоты.

Первой кислотой ряда $C_nH_{2n-2}O_2$, которая подвергалась дѣйствію окисловъ азота, была олеиновая. Въ 1832 году Феликсъ Будэ [1]), изслѣдуя дѣйствіе реактива Путэ [2]) на оливковое масло, нашелъ, что загустѣніе невысыхающихъ маселъ не зависитъ отъ присутствія въ реактивѣ ртути, но является слѣдствіемъ дѣйствія азотистой кислоты. Загустѣвшій отъ дѣйствія азотистой кислоты глицеридъ олеиновой кислоты онъ назвалъ элаидиномъ, а кислоту, выдѣленную при омыленіи элаидина, элаидиновой кислотой. Затѣмъ Будэ показалъ, что составъ элаидиновой кислоты одинаковъ съ олеиновой, что большее или меньшее количество дѣйствующей на

---

[1]) Felix Boudet Lieb. Ann. 4, 1.

[2]) Реактивъ Путэ (Poutet) готовится раствореніемъ 6 ч. ртути въ $7^1/_2$ част. азотной кислоты.

олеинъ азотистой кислоты вліяетъ только на скорость превращенія его въ элаидинъ, но не на составъ его. Кромѣ того, Будэ замѣтилъ, что сырой продуктъ дѣйствія азотистой кислоты окрашивался отъ ѣдкаго кали въ кирпичнокрасный цвѣтъ, что эта способность принадлежитъ какому-то другому веществу, примѣщанному къ элаидиновой кислотѣ, и что какъ при очень маломъ количествѣ азотистой кислоты, такъ и при очень большомъ, оливковое масло не затвердѣваетъ, при чемъ въ послѣднемъ случаѣ оно сильно разогрѣвается, вспѣнивается и пріобрѣтаетъ зеленый цвѣтъ.

Затѣмъ изслѣдованіемъ олеиновой и элаидиновой кислотъ занимались Варрентраппъ [1]), который замѣтилъ, что азотистая кислота не только превращаетъ олеиновую кислоту въ элаидиновую, но отчасти къ ней присоединяется. То же самое наблюденіе было сдѣлано и Германомъ Мейеромъ [2]), который въ маточныхъ растворахъ, полученныхъ при перекристаллизовкѣ сырой элаидиновой кислоты, нашелъ маслообразное вещество, дающее кровавокрасное окрашиваніе со щелочами, выдѣляющееся соляной и сѣрной кислотой изъ щелочныхъ растворовъ безъ измѣненія. Болѣе подробно продуктъ присоединенія не былъ изслѣдованъ ни Будэ, ни Варрентраппомъ, ни Мейеромъ.

Первымъ обратившимъ вниманіе на продуктъ присоединенія окисловъ азота къ олеиновой кислотѣ былъ А. П. Лидовъ.

Желая болѣе подробно изслѣдовать элаидиновую реакцію и главнымъ образомъ выяснить, какъ вліяетъ температура на олеиновую кислоту въ смыслѣ способности ея переходитъ въ элаидиновую подъ дѣйствіемъ разныхъ окисловъ азота, Лидовъ [3]) реагировалъ на нее азотноватой окисью, окисью азота и такъ называемымъ азотистымъ ангидридомъ, то при охлажденіи, то при нагрѣваніи до 80°—85°. При этомъ оказалось, что окись азота не дѣйствуетъ на олеиновую кислоту ни на холоду, ни при нагрѣваніи. Что же касается до азотноватой окиси, то она на холоду переводитъ олеиновую кислоту въ элаидиновую, а при нагрѣваніи до 80°—85° присоединяется, давая густую, полужидкую, тягучую массу съ очень малымъ іоднымъ числомъ. Что же касается элаидиновой кислоты, то послѣдняя оказалась способной и на холоду присоединять азотноватую окись (привѣсъ до 15°/₀) и давать вещество съ іоднымъ числомъ 24,6

---

[1]) Lieb. Ann. *1840.* 35, 196.

[2]) Hermann Meyer Lieb. Ann, *1840.* 35.

[3]) Ж. Р. Х. О. 27, 117.

(для элаидиновой кислоты іодное число 95). Иногда олеиновая кислота послѣ обработки ея азотноватой окисью имѣла іодное число равное нулю, при чемъ привѣсъ равнялся 19,4%. Основываясь на томъ, что, если бы олеиновая кислота насыщалась до предѣла группой нитро, то привѣсъ былъ бы 24,6%, а если бы группой нитрозо, то—17,5%, Лидовъ говоритъ: «можно думать, что въ указанныхъ выше условіяхъ, при нагрѣваніи, происходитъ частичное раскисленіе азотноватаго ангидрида и единовременное присоединеніе къ олеиновой кислотѣ обѣихъ группъ».

I. О превращеніи олеиновой кислоты въ элаидиновую.

Какъ указано выше, Будэ нашелъ, что скорость превращенія глицерида олеиновой кислоты въ элаидинъ зависитъ отъ количества прибавленной азотистой кислоты. Желая прослѣдить ту же самую законность и для свободной кислоты, я пропускалъ въ разныя количества олеиновой кислоты «Кальбаума» разныя количества азотноватой окиси, при чемъ отмѣчалъ какъ время полнаго затвердѣнія, такъ и температуру.

Для каждаго опыта я бралъ по 5 к. с. олеиновой кислоты, имѣвшей температуру 21°, т. е. около 4,2 гр.

№ 1 Пропущено N_2O_4—0,26 гр. поднятіе температуры наблюдалось на 34°. Все застыло черезъ 25 минутъ.

№ 2	Пропущено N_2O_4	0,2 гр.	под. темп.	20°	Застыло черезъ	30 м.
№ 3	» »	0,13 гр.	» »	16°	» »	40 м.
№ 4	» »	0,12 гр.	» »	15°	» »	50 м.
№ 5	» »	0,09 гр.	» »	7°	не заст. даже черезъ	2 недѣли.
№ 6	» »	0,05 гр.	» »	3°	» » » »	2 недѣли.

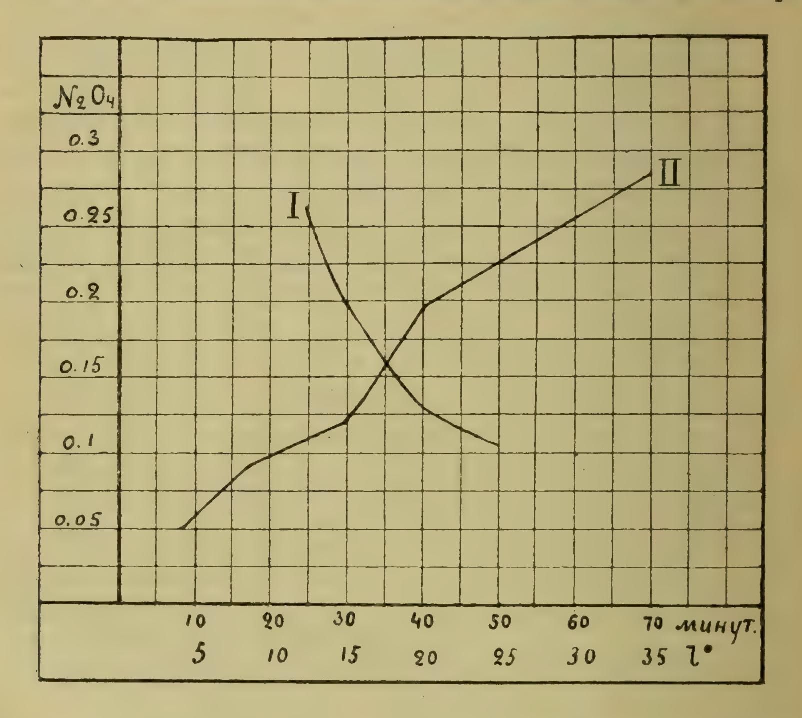
№ 7 » » 1,4 гр. охлаждалось ледяной водой, вспѣнилось, получилась зеленая жидкость, выдѣляющая газы; черезъ 3 дня появились кристаллы продукта присоединенія, описаннаго ниже.

Если время, которое потребовалось для затвердѣнія олеиновой кислоты отложить по оси абсциссъ, а по оси ординатъ количество пропущенной азотноватой окиси, то получится кривая I. Она имѣетъ характеръ гиперболы. Такъ такъ гипербола характеризуется тѣмъ, что она не пересѣкается съ осью абсциссъ, то результаты опытовъ № 5 и № 6 становятся вполнѣ понятными: время, потребное для превращенія олеиновой кислоты въ элаидиновую въ присутствіи очень малаго количества окисловъ азота, безконечно.

Итакъ, превращеніе олеиновой кислоты въ элаидиновую наступаетъ только тогда, когда количество пропущенной азотноватой

окиси переходитъ за нѣкоторую величину, именно 2,8%; между тѣмъ даже въ тѣхъ случаяхъ, когда азотноватой окиси было пропущено меньшее количество, она не остается безъ взаимодѣйствія съ олеиновой кислотой, т. е. всегда получается продуктъ присоединенія. Это можно показать, пользуясь свойствомъ продукта присоединенія растворяться въ ѣдкихъ щелочахъ съ интенсивнымъ оранжевымъ, даже кирпичнокраснымъ цвѣтомъ.

Если сырую элаидиновую кислоту, такую, какъ она получилась въ только что описанныхъ опытахъ, растворить въ 50 к. с. спирта



и спиртовый растворъ прибавлять къ водному раствору ѣдкаго кали, то появляется желтое окрашиваніе, при чемъ чѣмъ больше прибавлено спиртового раствора, тѣмъ окраска получается сильнѣе. Такимъ путемъ, можно приблизительно опредѣлить относительное количество продукта присоединенія.

Опытъ былъ произведенъ такъ: къ равнымъ количествамъ ѣдкаго кали изъ пипетки прибавлялся по каплямъ спиртовый растворъ сырой элаидиновой кислоты, при этомъ я старался получить растворы приблизительно одного и того же цвѣта. Оказалось, что раствора № 1 (№№ тѣ же, что и въ только что описанномъ опытѣ) при-

шлось прибавить 0,5 к. с.; № 2—0,5 к. с., № 3—0,6 к. с., № 4—0,6 к. с. и № 6—1,6 к. с. Страннымъ образомъ оказалось, что во всѣхъ случаяхъ, гдѣ наблюдалось превращеніе олеиновой кислоты въ элаидиновую, количество продукта присоединенія было почти одинаково, т. е. какъ будто бы превращеніе олеиновой кислоты въ элаидиновую наступаетъ только тогда, когда накопится извѣстное количество продукта присоединенія. Не имѣемъ-ли мы здѣсь случая, когда образовавшееся первоначально непрочное соединеніе олеиновой кислоты съ окислами азота распадается, превращаясь въ элаидиновую кислоту и тѣ же окислы, которые вновь присоединяются и т. д.? Нѣкоторое подтвержденіе этому можно видѣть въ работѣ Будэ [1]), который замѣтилъ, что, если къ оливковому маслу прибавить такого же масла, только обработаннаго большимъ количествомъ азотистой кислоты, то первое вскорѣ затвердѣваетъ отъ образованія элаидина. Возможно, что въ этомъ случаѣ образованіе элаидина вызывается непрочнымъ продуктомъ присоединенія, находившимся въ маслѣ, обработанномъ азотистой кислотой. Такимъ продуктомъ не могъ быть глицеридъ азотистаго эфира нитроксистеариновой кислоты, потому что прямой опытъ, сдѣланный съ химически чистымъ азотистымъ эфиромъ нитроксистеариновой кислоты, не вызвалъ превращенія олеиновой кислоты въ элаидиновую. Впрочемъ, этому наблюденію Будэ можно дать и другое болѣе простое объясненіе: именно, въ маслѣ, обработанномъ большимъ количествомъ азотистой кислоты, могъ быть нѣкоторый ея избытокъ, который и вызвалъ измѣненіе свѣжаго масла.

II. О дѣйствіи большого количества азотноватой окиси на олеиновую кислоту.

Если къ раствору олеиновой кислоты въ петролейномъ эфирѣ, охлажденному ледяной водой, прибавлять понемногу охлажденный до 0° растворъ азотноватой окиси въ петролейномъ эфирѣ, то замѣчается поднятіе температуры (въ случаѣ прибавленія значительныхъ количествъ даже до 20°—30°), жидкость окрашивается сначала въ желтый, а потомъ въ зеленый цвѣтъ [2]). При небольшомъ количествѣ растворителя появляются кристаллы элаидиновой кислоты, которые потомъ исчезаютъ. При стояніи продукта реакціи въ ледя-

---

[1]) Lieb. Ann. 4, 6.

[2]) Въ случаѣ избытка N_2O_4 растворъ получаетъ бурый цвѣтъ.

*

ной водѣ часовъ черезъ 5—10 жидкость раздѣляется на 2 слоя. Внизу скопляется растворъ петролейнаго эфира въ продуктѣ присоединенія, а надъ нимъ собирается почти чистый растворитель. На границѣ этихъ двухъ слоевъ появляется твердое кристаллическое вещество. Послѣ отдѣленія нижняго слоя дѣлительной воронкой кристаллическое вещество остается въ верхнемъ слоѣ петролейнаго эфира и простымъ фильтрованіемъ съ отсасываніемъ легко можетъ быть отъ него отдѣлено. Нижній слой, вылитый въ кристаллизаціонную чашку и оставленный на воздухѣ для испаренія петролейнаго эфира, находящагося въ продуктѣ присоединенія, выдѣляетъ еще нѣкоторое количество того же кристаллическаго продукта. Это кристаллическое вещество очень легко растворяется въ уксусномъ и сѣрномъ эфирѣ и горячемъ спиртѣ, труднѣе въ холодномъ и почти нерастворимо въ холодномъ петролейномъ эфирѣ. При нагрѣваніи въ пробиркѣ на голомъ огнѣ оно плавится и затѣмъ разлагается съ выдѣленіемъ бурыхъ окисловъ азота, въ ѣдкихъ щелочахъ растворяется съ краснымъ цвѣтомъ и сильнымъ разогрѣваніемъ. Температура плавленія этого продукта, нѣсколько разъ перекристаллизованнаго сначала изъ смѣси петролейнаго и сѣрнаго эфира, а потомъ изъ спирта, была 85°—87°. Вещество это кристаллизуется въ большихъ тонкихъ пластинкахъ, похожихъ на кристаллы элаидиновой кислоты, дѣйствующихъ на поляризованный лучъ свѣта.

1) 0,1322 гр. вещества при сожженіи по Дюма дали 8,7 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при 743 мм. давленія и при 18,5°, т. е. 7,35% N.

2) 0,1546 гр. вещества при сожженіи въ закрытой трубкѣ дали 0,1235 гр. воды и 0,3242 CO_2, т. е. C 57,2% H 8,87%.

Для $C_{18}H_{34}O_2(NO_2)_2$.

	Требуется	Найдено
C	57,76%	57,2%
H	9,01%	8,87%
N	7,49%	7,35%

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса было произведено по методу Рауля съ термометромъ Бекмана по пониженію температуры замерзанія уксуснокислаго раствора.

Растворителя взято 16,41 гр.; вещества—0,1925 гр.; наблюдалось пониженіе температуры замерзанія 0,15°. Отсюда вычисленъ молекулярный вѣсъ 305.

Для $C_{18}H_{34}O_2(N_2)_2$.

Требуется	Найдено
374	305

Эти цифры относятся къ веществу, перекристаллизованному изъ спирта за нѣсколько часовъ до анализа и затѣмъ находившемуся

въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой. При храненіи, особенно въ присутствіи влаги, вещество очень легко измѣняется, теряя азотъ. Такъ, въ зависимости отъ того, какъ давно была произведена перекристаллизовка, были получены слѣдующія цифры для содержанія азота.

1) 0,154 гр. вещества дали 10 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при 21,5° и давленіи 743 мм., т. е. 7,18% N.

2) 0,1417 гр. вещества дали 8,8 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при 19,5° и давленіе 743 мм., т. е. 6,96% N.

3) 0,1361 гр. вещества дали 7,5 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при 744 мм. и при 15°, т. е. 6,31% N.

Эту способность легко терять часть азота можно наблюдать непосредственно. Ничтожное количество тщательно очищеннаго кристаллизаціей продукта присоединенія было помѣщено на дно заткнутой пробкой пробирки, около пробки подвѣшена была полоска бумажки, пропитанная крахмаломъ съ іодистымъ каліемъ, и затѣмъ пробирка поставлена въ темное мѣсто. Черезъ 3 часа стала замѣтна синяя окраска на нижнемъ концѣ полоски, а черезъ 10 часовъ почти вся полоска посинѣла. Параллельный опытъ съ такой же полоской, помѣщенной въ пустую пробирку, не далъ ни малѣйшаго посинѣнія.

Итакъ, при храненіи вещества $C_{18}H_{34}O_2(NO_2)_2$ происходитъ потеря азота, выдѣляющагося въ окисленномъ видѣ.

Строеніе этого кристаллическаго продукта присоединенія лучше всего выясняется изъ его отношенія къ спиртовому раствору ѣдкаго кали, содержащему въ 1 к. с. 0,004708 гр. KOH.

0,4079 гр. продукта присоединенія были растворены въ 60 к. с спирта, къ которому прибавлено нѣкоторое количество фенолфталеина; затѣмъ сюда приливался по каплямъ спиртовый растворъ ѣдкаго кали. До появленія красноватой окраски пришлось прибавить 26 к. с., содержащихъ 0,122428 гр. KOH, т. е. для образованія соли пошло 30,01% KOH. Между тѣмъ вычислено, что для полученія соединенія $C_{18}H_{33}O_2(NO_2)_2K$ нужно 14,994 KOH. Отсюда слѣдуетъ, что образовалось соединеніе $C_{18}H_{32}O_2(NO_2)_2K_2$, для котораго требуется 29,988% KOH.

Если теперь прилить избытокъ ѣдкаго кали и оставить колбу стоять, заперевъ ее отводной трубкой съ натристой известью, то красная окраска исчезаетъ, и приходится вновь мало по малу прибавлять растворъ щелочи. Черезъ 20 часовъ исчезновеніе щелочи прекратилось, и оказалось, что ея пошло вновь 12,85 к. с., т. е.

14,8% KOH. Затѣмъ къ продукту дѣйствія ѣдкаго кали было прибавлено титрованнаго раствора сѣрной кислоты количество, эквивалентное потраченному ѣдкому кали. Полученный блѣдно желтый растворъ разбавленъ водой, экстрагированъ эфиромъ, эфирный слой отдѣленъ, высушенъ прокаленнымъ сѣрнокислымъ натріемъ, эфиръ большей частью отогнанъ, а остатокъ вылитъ въ чашку и поставленъ въ пустоту надъ сѣрной кислотой. Получилось густое масло желтаго цвѣта; въ немъ былъ опредѣленъ азотъ.

0,1348 гр. вещества дали 4,9 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при 19° и давленіи 752 мм., т. е. 4,13% N.

Для $C_{18}H_{34}O_2OHNO_2$.

Требуется	Найдено
4,06% N	4,13% N

Въ водной жидкости, экстрагированной эфиромъ, была найдена азотистая кислота.

Такимъ образомъ, дѣйствіе спиртоваго ѣдкаго кали на вещество состава $C_{18}H_{34}O_2(NO_2)_2$ сводится къ слѣдующему. Сначала происходитъ замѣщеніе каліемъ водорода въ карбоксилѣ и водорода при томъ атомѣ углерода, гдѣ стоитъ группа нитро, при этомъ получается соль состава $C_{18}H_{32}O_2(NO_2)_2K_2$. Затѣмъ ѣдкое кали дѣйствуетъ дальше и отщепляетъ вторую группу NO_2 въ видѣ KNO_2, оставляя вмѣсто нея гидроксилъ.

Если придать олеиновой кислотѣ формулу Е. Е. Вагнера [1]), то эти отношенія можно выразить, не предрѣшая вопроса о мѣстѣ группъ NO_2 и ONO, слѣдующими уравненіями:

$$\underset{NO_2}{C_8H_{17}CH}-\underset{ONO}{CH}-C_7H_{14}CO_2H+2KOH=\underset{NO_2}{C_8H_{17}CK}-\underset{ONO}{CH}-C_7H_{14}CO_2K+2H_2O$$

$$\underset{NO_2}{C_8H_{17}CK}-\underset{ONO}{CH}C_7H_{14}CO_2K+KOH=\underset{NO_2}{C_8H_{17}CK}-\underset{OH}{CH}C_7H_{14}CO_2K+KNO_2$$

$$\underset{NO_2}{C_8H_{17}CK}-\underset{OH}{CH}C_7H_{14}CO_2K+H_2SO_4=C_{18}H_{34}NO_5+K_2SO_4$$

Послѣднее соединеніе написано суммарной формулой, потому что при дѣйствіи кислотъ на щелочныя соли нитросоединеній получаются изонитросоединенія. Такъ какъ для меня важно было только показать, что группы NO_2 въ соединеніи $C_{18}H_{34}(NO_2)_2$ не одинаковы, то я оставилъ безъ дальнѣйшаго изслѣдованія вопросъ о строеніи соединенія $C_{18}H_{34}NO_5$.

---

[1]) Ж. Р. Х. О. *1895*, 219.

Итакъ, кристаллическое вещество, полученное при дѣйствіи азотноватой окиси на олеиновую кислоту, представляетъ изъ себя азотистый эфиръ нитрооксистеариновой кислоты.

Какъ было указано выше, этотъ продуктъ уже при храненіи на воздухѣ теряетъ часть азота, еще легче отщепленіе азота происходитъ при нагрѣваніи продукта съ водой въ запаянной трубкѣ, но ни разу мнѣ не удалось отщепить сполна половину азота. Полное отщепленіе происходитъ только въ томъ случаѣ, когда нагрѣваніе производится не съ водой, а съ уксуснымъ ангидридомъ, при этомъ образующаяся гидроксильная группа ацетилируется.

Около 1 гр. кристаллическаго вещества $C_{18}H_{34}O_2NO_2ONO$ были нагрѣты съ 8 гр. уксуснаго ангидрида въ запаянной трубкѣ на водяной банѣ около 4 часовъ. Прозрачный желтоватаго цвѣта растворъ затѣмъ былъ вылитъ въ чашку, и избытокъ уксуснаго ангидрида удаленъ выпариваніемъ. Получилось блѣдножелтаго цвѣта масло, не имѣющее никакого запаха. Послѣ стоянія въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой и натристой известью оно было анализировано.

0,2009 гр. вещества при сожженіи по Дюма дали 7,5 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при 23° и давленіи 745 мм., т. е. 4,1%.

Для $C_{18}H_{34}NO_2O_2C_2H_3O_2$.

	Требуется	Найдено
N	3,62%	4,1%.

Омыленіе этого вещества, произведенное спиртовымъ ѣдкимъ кали при очень слабомъ подогрѣваніи подтвердило, что въ данномъ случаѣ было на лицо дѣйствительно ацетильное производное нитрооксистеариновой кислоты.

0,5276 гр. вещества потребовали для омыленія 36,6 к. с. спиртоваго ѣдкаго кали, содержащаго въ 1 к. с. 0,00602 гр. КОН, т. е. пошло 42,1% КОН.

По уравненію

$$C_{18}H_{34}O_2OC_2H_3ONO_2+3KOH=C_{18}H_{32}O_2NO_2OHK_2+KC_2H_3O_2+2H_2O$$

Требуется	Найдено
43,1% КОН	42,1%.

Изслѣдованіе жидкаго продукта дѣйствія азотноватой окиси на олеиновую кислоту.

Какъ было указано выше, кромѣ кристаллическаго продукта $C_{18}H_{34}O_2NO_2ONO$, всегда при дѣйствіи азотноватой окиси на олеиновую кислоту получается еще жидкій продуктъ, имѣющій видъ

желтаго масла съ слабымъ, но рѣзкимъ запахомъ. Это вещество нерастворимо въ петролейномъ эфирѣ, но хорошо растворяется въ уксусномъ и сѣрномъ, при нагрѣваніи на голомъ огнѣ разлагается выдѣляя бурые окислы азота, въ ѣдкомъ кали растворяется съ разогрѣваніемъ, образуя красноватую жидкость.

Уже изъ того обстоятельства, что при стояніи сырого продукта присоединенія на открытомъ воздухѣ при испареніи изъ него петролейнаго эфира всегда замѣчается выдѣленіе кристалловъ вещества $C_{18}H_{34}O_2NO_2ONO$ трудно было ожидать, что это вещество безъ всякой предварительной обработки будетъ представлять изъ себя индивидуумъ. Тѣмъ не менѣе я сдѣлалъ опредѣленіе азота въ сыромъ веществѣ, только промытомъ 3 раза петролейнымъ эфиромъ и освобожденномъ отъ послѣдняго испареніемъ въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой, натристой известью и стружками параффина.

0,3493 гр. вещества при сожженіи по Дюма дали 15,5 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при 23° и 743 мм. давленія, т. е. 4,6°/₀N

Для $C_{18}H_{34}O_2NO_2OH$

	Требуется.	Найдено.
N	4,06°/₀.	4,6°/₀.

Цифра для азота получилась нѣсколько больше теоретической, вѣроятно, вслѣдствіе примѣси двуазотнаго производнаго, чего, впрочемъ, и слѣдовало ожидать.

Чтобы получить нитрооксистеариновую кислоту въ болѣе чистомъ состояніи, я воспользовался свойствомъ примѣшаннаго азотистаго эфира нитрооксистеариновой кислоты переходить въ оксинитростеариновую кислоту при нагрѣваніи его съ водой. Дѣйствительно, послѣ нагрѣванія въ запаянной трубкѣ сырой нитрооксистеариновой кислоты, имѣвшей 4,6°/₀ азота, съ водой, получилось вещество, по внѣшнему виду и свойствамъ ничѣмъ не отличающееся отъ первоначальнаго, но содержащее 3,78°/₀N; въ водѣ же была найдена азотистая кислота.

0,1833 гр. этого вещества при сожженіи по Дюма дали 6,2 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при 21° и давленіи 746 мм., т. е. 3,78°/₀ N.

Для $C_{18}H_{34}O_2NO_2OH$.

	Требуется.	Найдено.
N	4,06°/₀.	3,78°/₀.

Затѣмъ изъ этого вещества продолжительнымъ нагрѣваніемъ съ уксуснымъ ангидридомъ въ чашкѣ на водяной банѣ (уксусный ангидридъ прибавлялся нѣсколько разъ) было получено ацетильное производное, въ которомъ былъ опредѣленъ азотъ.

0,1727 гр. вещества при сожженіи по Дюма дали 6 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при 23° и давленіи 744 мм., т. е. найдено 3,77% N.

Для $C_{18}H_{34}NO_2O_2C_2H_3O_2$.

	Требуется.	Найдено.
N	3,6%.	3,77%.

При омыленіи этого ацетильнаго производнаго спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали (въ 1 к. с. содерж. 0,00602 гр. KOH) на 0,237 гр. вещества пошло 16,9 к. с., т. е. 42,9%.

Теоретическое количество ѣдкаго кали, потребное для омыленія

$C_{18}H_{34}NO_2O_2C_2H_3O_2$	Найдено.
42,1% KOH.	42,9% KOH.

Итакъ, при дѣйствіи азотноватой окиси на олеиновую кислоту получаются 2 продукта: 1) нитрооксистеариновая кислота и 2) ея азотистый эфиръ.

III. Возстановленіе продукта дѣйствія азотноватой окиси на олеиновую кислоту.

Къ продукту дѣйствія азотноватой окиси на олеиновую кислоту, растворенному въ абсолютномъ спиртѣ и помѣщенному въ колбу съ обратнымъ холодильникомъ, былъ прибавленъ гранулированный цинкъ. Колба нагрѣта на водяной банѣ до кипѣнія и къ кипящему раствору понемногу прибавлялась соляная кислота, сначала разбавленная, а потомъ дымящая. Выдѣленіе водорода замѣчалось только тогда, когда содержимое колбы кипѣло. При возстановленіи цвѣтъ жидкости сначала зеленоватый перешелъ въ бурокрасный. Послѣ кипяченія въ теченіе около 30 часовъ растворъ слитъ съ непрореагировавшаго цинка, спиртъ отогнанъ до $^1/_2$, остатокъ разбавленъ водой и извлеченъ эфиромъ. Эфирный растворъ обработанъ для омыленія могущаго образоваться при возстановленіи этильнаго эфира спиртовымъ ѣдкимъ кали. При этомъ осѣла окись цинка. Эфиръ изъ раствора, отфильтрованнаго отъ окиси цинка, отогнанъ; остатокъ растворенъ въ водѣ и обработанъ хлористымъ баріемъ. Баритовое мыло, осѣвшее на днѣ стакана, представляло изъ себя полутвердую массу, которая, послѣ промыванія водой, была положена на пористую пластину. Черезъ 8—10 часовъ на пластинѣ осталась твердая масса желтобураго цвѣта. Это вещество, помѣщенное въ дѣлительную воронку, обработано соляной кислотой и эфиромъ. Баритовое мыло разложилось, а продуктъ реакціи перешелъ въ эфирный слой. Водный растворъ хлористаго барія былъ удаленъ,

а эфирный слой промытъ водой. При этомъ сначала промывныя воды были безцвѣтны, а затѣмъ начали окрашиваться въ желтобурый цвѣтъ. При выпариваніи желтобурыхъ растворовъ на водяной банѣ получено маслообразное вещество, которое скоро закристаллизовалось. Кристаллы промыты эфиромъ для удаленія бурыхъ веществъ и растворены въ горячей водѣ. При охлажденіи воднаго раствора изъ него выдѣлились кристаллы въ видѣ легкихъ тонкихъ иголочекъ, дѣйствующихъ на поляризованный лучъ свѣта. Кристаллы вновь промыты смѣсью спирта и уксуснаго эфира и вновь перекристаллизованы изъ горячей воды.

Полученное такимъ образомъ кристаллическое вещество содержитъ соляную кислоту и азотъ, въ слабыхъ растворахъ ѣдкихъ щелочей растворяется, имѣетъ температуру плавленія 143°—144°. Въ немъ былъ опредѣленъ азотъ.

1) 0,1054 гр. вещества при сожженіи по Дюма дали 4 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при 23° и давленіи 736 мм., т. е. 4,14% N.

2) 0,1562 гр. вещества при сожженіи по Дюма дали 5,8 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при 22° и давленіи 742 мм., т. е. 4,10% N.

Для $C_{18}H_{34}O_2OHNH_2HCl$.

	Требуется.	Найдено.
N	3,98%.	1) 4,14% 2) 4,10%.

Болѣе подробнаго изслѣдованія послѣдняго соединенія произвести не удалось, потому что выходъ амидооксистеариновой кислоты очень малъ: такъ, изъ 40 гр. продукта присоединенія получается немного больше 0,5 гр. чистой амидооксистеариновой кислоты, весь же остальной продуктъ возстановленія оказывается безазотистымъ.

Что касается безазотистаго продукта, то, повидимому, онъ представляетъ изъ себя смѣсь стеариновой кислоты, оксистеариновой и диоксистеариновой.

Такъ, при фракціонированной кристаллизаціи была выдѣлена фракція съ темп. плавленія 72°, дающая свинцовую соль съ температурой плавленія 127° и баріевую соль, въ которой былъ опредѣленъ барій.

0,1396 гр. баріевой соли дали 0,0446 $BaSO_4$, т. е. 19,4% Ba.

Для стеариновой кислоты дается температура плавленія 69,2° и 71°—71,5°, для ея свинцовой соли 125°.

Для $(C_{18}H_{35}O_2)_2Ba$.

	Требуется.	Найдено.
Ba	19,4%	19,4%.

Цифры же, полученныя для углерода и водорода, ясно показываютъ на присутствіе кислотъ, содержащихъ бо́льшее количество кислорода, чѣмъ его находится въ стеариновой кислотѣ.

1) 0,2356 гр. кислоты при сожженіи дали 0,2319 гр. H_2O и 0,6122 гр. CO_2, т. е. 10,93% H и 70,87%C.

Эта кислота была затѣмъ вновь перекристаллизована и вновь анализирована.

2) 0,1594 гр. вещества дали при сожженіи 0,1562 гр. H_2O и 0,4162 CO_2 т. е. H 10,8 и C 71,2.

Для	$C_{18}H_{36}O_2$	$C_{18}H_{35}O_2OH$	$C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$	Найдено	
H	12,7	12	11,4	1) 10,93	2) 10,8
C	76	72	68,03	1) 70,87	2) 71,2

Такимъ образомъ, получаются цифры, не подходящія ни къ одной формулѣ, и мнѣ, несмотря на многократныя кристаллизаціи, не удалось получить болѣе подходящихъ величинъ.

IV. О дѣйствіи азотноватой окиси на элаидиновую кислоту.

Какъ я показалъ въ предыдущей главѣ, олеиновая кислота, вопреки опытамъ Лидова [1]), даже при охлажденіи способна реагировать съ азотноватой окисью. Изъ того, что при дѣйствіи азотноватой окиси на олеиновую кислоту замѣчается выдѣленіе элаидиновой можно было сдѣлать предположеніе, что образованіе нитрооксистеариновой кислоты и ея азотистаго эфира происходитъ въ 2 фазы: сначала олеиновая кислота переходитъ въ элаидиновую, а затѣмъ послѣдняя реагируетъ съ азотноватой окисью. Я надѣялся, что при параллельныхъ опытахъ съ олеиновой и элаидиновой кислотой мнѣ удастся подтвердить это предположеніе. Дѣйствительно, если 10 гр. олеиновой кислоты растворить въ 20 к. с. петролейнаго эфира, охладить растворъ до 0° и прибавлять понемногу азотноватую окись (точно также въ растворѣ въ петролейномъ эфирѣ и охлажденную до 0°) и наблюдать, что происходитъ съ такимъ же точно растворомъ элаидиновой кислоты при тѣхъ же самыхъ условіяхъ, то получается слѣдующая картина:

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 27, 117.

Время въ минутахъ отъ начала реакціи.	Олеиновая кислота. 10 гр. раствор. въ 20 к. с. петр. эф.		Элаидин. кисл. 10 гр. съ темп. пл. 43°—44° растворены въ 20 к. с. петрол. эф.	
	Температура	Явленія, наблюдавшіяся при реакціи.	Температура	Явленія, наблюдавшіяся при реакціи.
0	0°	Прозрачный растворъ.	0°	Почти все застыло отъ выдѣленія изъ раствора элаидиновой кислоты.
	Прибавлено по 3 к. с. 38% раствора N_2O_4 въ петр. эфирѣ.			
5	12°	Растворъ зеленоватый.	1°	Незастывшая часть раствора желтаго цвѣта.
15	1°	» »	1°	» »
	Прибавлено по 3 куб. с. раствора N_2O_4.			
18	5°	Зеленоватый растворъ.	1°	Зеленоватый растворъ; часть элаидинов. кислоты исчезла.
25	1°	Голубовато-зеленая жидкость, замѣтны кристаллы элаид. кислоты.	1°	Голубовато-зеленая жидк.; около $^1/_2$ кристалловъ элаид. кислоты исчезли.
	Прибавлено по 3 куб. с. раствора N_2O_4.			
30	4°	» »	1°	» »
45	1°	На днѣ выдѣлилось много кристалловъ элаидиновой кислоты.	1°	Жидкость надъ нерастворившимися кристаллами элаидиновой кислоты мутна отъ мелкихъ кристалликовъ продукта присоединенія.
50	Прибавлено по 4 куб. с. раствора N_2O_4.			
	4°	» »	1°	Элаидин. кисл. исчезла и вся жидкость зеленаго цвѣта мутна отъ выдѣляющагося продукта присоединенія.
55	Прибавлено по 3,5 куб. с. раствора N_2O_4.			
	4°	» »		» »
65	1°	Прозрачный голубой растворъ; элаидиновая кислота исчезла.	1°	На днѣ большой слой голубого масла, надъ которымъ немного твердаго вещества.
	Прибавлено по 5 куб. с. раствора N_2O_4.			
75	1°	» »	1°	» »
85	1°	Замѣтна муть.	1°	» »
95	1°	Голубой слой на днѣ, надъ нимъ немного кристаллическаго продукта присоединенія.	1°	» »

Продуктъ присоединенія, получившійся при дѣйствіи азотноватой окиси на элаидиновую кислоту, ни по внѣшнему виду, ни по свойствамъ ничѣмъ не отличался отъ продукта присоединенія къ олеиновой кислотѣ.

Разсматривая ходъ дѣйствія азотноватой окиси на олеиновую и элаидиновую кислоты, можно замѣтить, что разница заключается только во времени, по прошествіи котораго можно замѣтить признаки образованія продукта присоединенія: олеиновая кислота запаздываетъ въ этомъ отношеніи на 40 минутъ сравнительно съ элаидиновой кислотой. Такое запаздываніе становится вполнѣ понятнымъ, если принять во вниманіе, что превращеніе олеиновой кислоты въ элаидиновую происходитъ, какъ я показалъ выше, не многновенно, а требуетъ извѣстнаго промежутка времени.

Такимъ образомъ, образованіе продукта присоединенія къ олеиновой кислотѣ, дѣйствительно, происходитъ въ 2 пріема: сначала олеиновая кислота переходитъ въ элаидиновую, а затѣмъ послѣдняя реагируетъ съ азотноватой окисью. Если же Лидовъ изъ олеиновой кислоты при дѣйствіи азотноватой окиси на холоду не получилъ продукта присоединенія, а только элаидиновую кислоту, то это можно объяснить недостаточно долгимъ пропусканіемъ азотноватой окиси.

О дѣйствіи азотноватой окиси на оливковое масло.

Послѣ того, какъ мнѣ удалось на чистой олеиновой кислотѣ прослѣдить механизмъ дѣйствія азотноватой окиси и изучить свойства продуктовъ, при этомъ получающихся, я рѣшился изслѣдовать дѣйствіе азотноватой окиси на оливковое масло. Вопросомъ о дѣйствіи азотноватой окиси на невысыхающія масла занимался А. П. Лидовъ, но онъ не получилъ вполнѣ опредѣленныхъ результатовъ главнымъ образомъ вслѣдствіе сложности картины, расчленить же ее на отдѣльныя части онъ не могъ, не зная, какъ дѣйствуютъ окислы азота на чистую олеиновую кислоту.

Изслѣдуя дѣйствіе азотистой кислоты и окисловъ азота (N_2O_3 и N_2O_4) на высыхающіе и не высыхающіе жиры, А. П. Лидовъ [1]) замѣтилъ, что физическія и химическія свойства продукта реакціи сильно отличаются отъ свойствъ исходныхъ маселъ: замѣчается повышеніе удѣльнаго вѣса, увеличеніе числа омыленія, уменьшеніе іоднаго числа и вхожденіе азота въ частицу глицерида. Относительно

[1]) Ж. Р. Х. О. 24, 515.

послѣдняго обстоятельства Лидовъ говоритъ, что къ маслу, содержащему ненасыщенныя кислоты, происходитъ непосредственное присоединеніе азотистой кислоты, аналогичное тому, какъ это давно замѣчено для галоидовъ, и что, если въ жирныхъ маслахъ, содержащихъ олеинъ, послѣдній при этомъ частью или полностью переходитъ въ изомеръ—элаидинъ, то на ряду съ этимъ метаморфозомъ происходитъ непосредственное насыщеніе сродства масла. Количество азота въ насыщенныхъ окислами азота маслахъ было различно въ зависимости отъ природы масла и продолжительности обработки окислами. Такъ, для касторовaго масла оно было 2,25° — 1,65%. Если допустить, говоритъ Лидовъ, что все свободное сродство рицинэлаидина могло бы насытиться остаткомъ азотистой кислоты, то содержаніе азота въ такомъ маслѣ должно было бы быть 4,3%. Отсюда слѣдуетъ заключить, что въ указанныхъ условіяхъ работы не удается насытить болѣе половины свободнаго сродства. Въ числѣ измѣненій, испытываемыхъ нитрованными маслами, слѣдуетъ отмѣтить появленіе большей растворимости въ водѣ и способность улетать при сравнительно низкой температурѣ (до 10—12% при продолжительномъ нагрѣваніи до 105°—110°) [1]).

При возстановленіи насыщенныхъ окислами азота маселъ двухлористымъ оловомъ въ спиртовомъ растворѣ, порошкомъ магнія въ уксусной кислотѣ, сѣроводородомъ и амальгамой алюминія въ эфирномъ растворѣ удается отъ нитрованныхъ маселъ перейти къ масламъ амидированнымъ, содержащимъ разное количество азота въ зависимости отъ того или иного возстановителя.

Перехожу теперь къ своимъ опытамъ надъ дѣйствіемъ азотноватой окиси на оливковое масло.

Оливковое масло, съ которымъ я работалъ, для нейтрализаціи свободныхъ кислотъ требовало 0,3% KOH и для омыленія 19,0% KOH, т. е. имѣло коэффиціентъ кислотности 3 и коэффиціентъ обмыливанія 193.

15 гр. такого оливковаго масла были растворены въ 20 к. с. петролейнаго эфира, охлаждены ледяной водой и насыщались азотноватой окисью, которая была точно также растворена въ петролейномъ эфирѣ и охлаждена до 0°. При прибавленіи азотноватой окиси замѣчалось значительное повышеніе температуры, жидкость приняла зеленоватоголубой цвѣтъ и вскорѣ появилась муть, собравшаяся на днѣ въ видѣ голубого слоя, выдѣляющаго газы. Всего

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 29, 312.

азотноватой окиси было прибавлено около 10 гр., т. е. нѣсколько больше противъ теоріи. Черезъ сутки нижній слой былъ отдѣленъ дѣлительной воронкой, промытъ 3 раза петролейнымъ эфиромъ, вылитъ въ чашку и поставленъ въ пустоту надъ сѣрной кислотой, натристой известью и стружками параффина. Черезъ 2 недѣли продуктъ присоединенія къ оливковому маслу представлялъ изъ себя густую жидкость блѣдножелтаго цвѣта, разлагающуюся при нагрѣваніи на голомъ огнѣ съ выдѣленіемъ бурыхъ окисловъ азота, въ ѣдкихъ щелочахъ растворяющуюся съ нагрѣваніемъ и оранжевымъ цвѣтомъ. Въ жидкости замѣтно небольшое количество кристаллическаго вещества.

Кристаллическое вещество, отдѣленное отъ маслообразнаго продукта, было перекристаллизовано изъ уксуснаго эфира и отъ маточнаго раствора отдѣлено на пористой пластинѣ. Температура плавленія его была 64°—66°. При нагрѣваніи на голомъ огнѣ оно выдѣляетъ окислы азота, легко растворяется въ спиртѣ и эфирѣ, въ спиртовомъ растворѣ имѣетъ кислую на лакмусъ реакцію. За недостаткомъ матеріала установить его природу не удалось, но по отношенію къ спиртовому ѣдкому кали выяснилось, что это азотистый эфиръ какой-то оксикислоты.

Въ продуктѣ дѣйствія азотноватой окиси на оливковое масло, очищенномъ промываніемъ петролейнымъ эфиромъ и высушенномъ въ эксикаторѣ, былъ опредѣленъ азотъ.

0,4134 гр. вещества дали при сожженіи по Дюма 16,6 к. с. влажнаго азота, измѣреннаго при 21° и давленіи 746 мм., т. е. 4,48% N.

Для $[C_{18}H_{33}O_2(NO_2)_2]_3C_3H_5$	требуется	7,28% N.
Для $(C_{18}H_{33}O_2NO_2OH)_3C_3H_5$	»	3,9% N.
найдено:		4,48% N.

Итакъ, какъ и въ другихъ случаяхъ, цифры для азота получились среднія между тѣмъ, что нужно для глицерида азотистаго эфира нитрооксистеариновой кислоты и тѣмъ, что требуется для глицерида нитрооксистеариновой кислоты.

Отношеніе этого вещества къ титрованному спиртовому раствору ѣдкаго кали вполнѣ подтвердило присутствіе этихъ двухъ соединеній.

0,8214 гр. вещества были растворены въ спиртѣ, къ которому было прибавлено нѣкоторое количество фенолфталеина. Сюда же по каплямъ прибавлялся спиртовый растворъ ѣдкаго кали, содержащій въ 1 к. с. 0,00602 гр. КОН. До появленія краснаго окрашиванія пришлось прибавить 26,3 к. с. КОН, т. е. 19,2% КОН. За-

тѣмъ былъ прибавленъ избытокъ щелочи, колба заперта трубкой съ натристой известью и нагрѣта на водяной банѣ въ теченіе часа.

Черезъ часъ избытокъ щелочи нейтрализованъ титрованной сѣрной кислотой. Оказалось, что раствора ѣдкаго кали еще пошло 31,4 к. с., т. е. 20,8%. Всего на нейтрализацію и омыленіе истрачено 40,0% КОН. Въ продуктѣ титрованія послѣ разбавленія его водой и подкисленія сѣрной кислотой найдена азотистая кислота.

Если предположить, что оливковое масло состоитъ только изъ триолеина, а продуктъ дѣйствія азотноватой окиси изъ глицерида, азотистаго эфира нитрооксистеариновой кислоты, то ѣдкаго кали на образованіе соли, т. е. замѣщеніе водорода при группѣ нитро, пошло бы 14,5% КОН, а для его омыленія 43,5% КОН.

Если же образовался только глицеридъ нитрооксистеариновой кислоты, то трата ѣдкаго кали выразилась бы слѣдующими цифрами: на нейтрализацію 15,7% КОН и на омыленіе 31,4% КОН.

1) Для реакціи $(C_{18}H_{33}O_2NO_2ONO)_3C_3H_5 + 3KOH = (C_{18}H_{32}O_2KNO_2ONO)_3C_3H_5 + 3H_2O$ треб. 14,5% КОН.

2) Для реакціи $(C_{18}H_{33}O_2NO_2ONO)_3C_3H_5 + 9KOH = 3C_{18}H_{31}O_2K_2NO_2OH + C_3H_5(OH)_3 + 3H_2O + 3KNO_2$ треб. 43,5% КОН.

3) Для реакціи $(C_{18}H_{33}O_2NO_2OH)_3C_3H_5 + 3KOH = (C_{18}H_{32}O_2KNO_2OH)_3C_3H_5 + 3H_2O$ треб. 15,7% КОН.

4) Для реакціи $(C_{18}H_{33}O_2NO_2OH)_3C_3H_5 + 6KOH = 3C_{18}H_{31}O_2K_2NO_2OH + C_3H_5(OH)_3 + 3H_2O$ треб. 31,4% КОН.

Найдено, что для нейтрализаціи идетъ 19,2% КОН.

Найдено, что для нейтрализаціи и омыленія » 40,0% »

Какъ видно, цифры, найденныя для нейтрализаціи, больше, чѣмъ нужно по 1 и 3 уравненію. Очевидно при дѣйствіи азотноватой окиси на оливковое масло кислотность послѣдняго увеличилась.

Что же касается до цифръ омыленія, то они съ ясностью показываютъ присутствіе группы ONO, что подтверждено нахожденіемъ азотистой кислоты въ продуктѣ титрованія. Присутствіе группы нитро доказывается, кромѣ цифръ титрованія, появленіемъ оранжево-краснаго окрашиванія при дѣйствіи ѣдкихъ щелочей.

Итакъ, титрованіемъ доказывается въ продуктѣ дѣйствія азотноватой окиси на оливковое масло присутствіе свободныхъ кислотъ, образовавшихся, вѣроятно, при распаденіи продукта присоединенія и присутствіе въ частицѣ группъ нитро и—ONO.

На основаніи анализа (опредѣленія азота) и цифръ омыленія можно вывести заключеніе, что продуктъ состоитъ не изъ одного только двуазотнаго производнаго, а что тамъ находится, по аналогіи съ дѣйствіемъ азотноватой окиси на олеиновую кислоту, еще

оксинитропроизводное. Послѣднее было показано цифрами омыленія для ацетильнаго производнаго, которое было приготовлено слѣдующимъ образомъ.

Продуктъ дѣйствія азотноватой окиси на оливковое масло былъ растворенъ въ уксусномъ ангидридѣ и нагрѣтъ въ чашкѣ на водяной банѣ, при чемъ испаряющійся уксусный ангидридъ постоянно подбавлялся. Затѣмъ избытокъ уксуснаго ангидрида былъ удаленъ продолжительнымъ нагрѣваніемъ на кипящей водяной банѣ, а получившійся продуктъ поставленъ для сушки въ пустоту надъ сѣрной кислотой и натристой известью. Черезъ 2 дня для него было опредѣлено число омыленія.

0,3739 гр. вещества для омыленія потребовали 26,9 к. с. спиртоваго раствора ѣдкаго кали, содержащаго въ 1 к. с. 0,00602 гр. KOH, т. е. 43,3%.

Для омыленія по уравненію

$$(C_{18}H_{33}O_2NO_2C_2H_3O_2)_3C_3H_5 + 9KOH = C_{18}H_{31}O_2NO_2OHK_2 + C_3H_5(OH)_3 + 3KC_2H_3O_2$$

требуется	найдено
43,0% KOH.	43,3% KOH.

Итакъ, при дѣйствіи уксуснаго ангидрида на продуктъ присоединенія азотноватой окиси къ олеиновому маслу получается почти чистый глицеридъ уксуснаго эфира нитрооксистеариновой кислоты. Это является вполнѣ естественнымъ, потому что, какъ я показалъ при олеиновой кислотѣ, не только группа OH ацетилируется, но и группа ONO замѣняется группой $C_2H_3O_2$.

Такимъ образомъ, дѣйствіе азотноватой окиси на оливковое масло сводится къ слѣдующему: кислотность масла увеличивается и получаются продукты присоединенія къ триолеину какъ группъ ONO и NO_2, такъ и OH и NO_2, т. е. продуктъ присоединенія состоитъ изъ смѣси глицерида азотистаго эфира нитрооксистеариновой кислоты и глицерида свободной нитрооксистеариновой кислоты.

Заключеніе.

Приведу вкратцѣ результаты своего изслѣдованія.

1) При дѣйствіи азотноватой окиси на акриловометильный эфиръ и акриловую кислоту получается смѣсь продуктовъ $CH_2CHCO_2CH_3NO_2OH$ и $CH_2CHCO_2CH_3NO_2ONO$ для акриловометильнаго эфира и $CH_2CHCO_2HNO_2OH$ и $CH_2CHCO_2HNO_2ONO$ для акриловой кислоты.

2) При дѣйствіи азотноватой окиси на кротоновоэтильный эфиръ получается смѣсь $CH_3CHCHCO_2C_2H_5NO_2OH$ и $CH_3CHCHCO_2C_2H_5NO_2ONO$.

3) При дѣйствіи азотноватой окиси на кротоновую кислоту вначалѣ получается смѣсь $CH_3CHCHCO_2HNO_2OH$ и $CH_3CHCHCO_2HNO_2ONO$. Эта смѣсь, вѣроятно подъ вліяніемъ влажности, переходитъ въ $CH_3CHCHCO_2HNO_2OH$.

4) При дѣйствіи азотноватой окиси на метакриловую кислоту получается смѣсь $CH_2C(CH_3)CO_2HNO_2OH$ и $CH_2C(CH_3)CO_2HNO_2ONO$.

5) При дѣйствіи азотноватой окиси на аллилуксусную и пропилиденуксусную кислоты получается смѣсь продуктовъ $C_5H_8O_2NO_2ONO$ и $C_5H_8O_2NO_2OH$; для аллилуксусной получается еще $C_5H_8O_2(NO_2)_2$.

6) При дѣйствіи азотноватой окиси на олеиновую кислоту получается $C_{18}H_{34}O_2NO_2ONO$, легко теряющая во влажномъ воздухѣ часть окисленнаго азота и переходящая въ $C_{18}H_{34}O_2NO_2OH$. Подобныя же соединенія получаются и для глицерида олеиновой кислоты.

7) Всѣ эти соединенія при возстановленіи кислыми возстановителями даютъ кислоты $C_nH_{2n-2}O_2NH_2OH$; въ частности для акриловой кислоты получается β-амидо-α-оксипропіоновая, изъ кротоновой α-амидо-β-оксимасляная, изъ метакриловой β-амидо-α-оксиметилпропіоновая и изъ олеиновой амидооксистеариновая.

8) Изокротоновая кислота даетъ тотъ же продуктъ, что и кротоновая, а олеиновая тотъ же, что и элаидиновая; но аналогія въ дѣйствіи азотноватой окиси на изокротоновую кислоту и олеиновую наблюдается, если брать только конечные продукты реакціи.

9) При саморазложеніи продуктовъ присоединенія получаются безазотистыя одноосновныя и двуосновныя кислоты. Разрывъ частицы на двѣ части происходитъ между тѣми атомами углерода, между которыми была двойная связь, при чемъ атомы углерода, между которыми произошелъ разрывъ, переходятъ въ карбоксилъ.

Если бы та правильность, которая наблюдается при дѣйствіи азотноватой окиси на непредѣльные углеводороды ряда C_nH_{2n} имѣла мѣсто и при непредѣльныхъ кислотахъ ряда $C_nH_{2n-2}O_2$, т. е. присутствіе или отсутствіе группы $CH_2{=}C<$ [1]) вліяло бы въ смыслѣ полученія продуктовъ присоединенія, дающихъ при возстановленіи діамины, то въ случаѣ акриловой, метакриловой и аллилуксусной кислотъ слѣдовало бы ждать діамидокислотъ, для трехъ другихъ кислотъ (кротоновой, пропилиденуксусной и олеиновой) должны были бы получиться амидооксикислоты. Между тѣмъ во всѣхъ случаяхъ, кромѣ аллилуксусной кислоты, наблюдается образованіе амидо-

---

[1]) О дѣйствіи азотнаго ангидрида и азотноватой окиси на этиленовые углеводороды. Н. Я. Демьянова. Москва. *1899*.

оксикислотъ. Такъ какъ разница между этиленовыми углеводородами и непредѣльными кислотами заключается только въ томъ, что въ послѣднихъ присутствуетъ вмѣсто водорода карбоксилъ, то естественно предположить, что карбоксилъ, благодаря своему электроотрицательному характеру, вліяетъ въ указанномъ выше смыслѣ на полученіе продуктовъ присоединенія. Когда же двойная связь оказывается достаточно удаленной отъ карбоксила, то она по своему характеру начинаетъ подходить къ двойной связи въ углеводородахъ, вліяніе карбоксила перестаетъ сказываться и правильности, наблюдаемыя для углеводородовъ, начинаютъ проявляться. Такимъ образомъ полученіе при возстановленіи продукта присоединенія азотноватой окиси къ аллилуксусной кислотѣ діамидокислоты, на первый взглядъ кажущееся какъ бы исключеніемъ изъ общаго правила о вліяніи карбоксила, напротивъ, служитъ его подтвержденіемъ.

Что, дѣйствительно, вліяніе электроотрицательной группы на полученіе того или иного продукта присоединенія сказывается, можно видѣть изъ того факта, что въ то время, какъ всѣ этиленовые углеводоры съ группой $CH_2=C<$ даютъ діамиды, ароматическій углеводородъ стиролъ [1]) даетъ продуктъ присоединенія $C_6H_5C_2H_3N_2O_3$, при возстановленіи переходящій въ оксаминъ; точно также и продуктъ присоединенія окисловъ азота къ фенилбутилену даетъ при возстановленіи $C_{10}H_{12}NH_2OH$ [2]).

Такимъ образомъ, вліяніе карбоксила или фенильной группы, стоящихъ недалеко отъ группы $CH_2=C<$, пересиливаетъ вліяніе этой послѣдней.

Если полученіе оксаминовъ и амидооксикислотъ слѣдуетъ приписать вліянію электроотрицательныхъ группъ фенила и карбоксила, то можно ждать, что непредѣльныя галоидныя производныя формулы $RGdCH=CHR_1$, благодаря электроотрицательному характеру галоида, при дѣйствіи азотноватой окиси дадутъ продукты присоединенія, при возстановленіи которыхъ будутъ получаться оксамины формулы $RGdCHCHR_1NH_2OH$. Къ сожалѣнію этотъ вопросъ до сихъ поръ еще совершенно не затронутъ.

Перехожу теперь къ разсмотрѣнію вліянія карбоксила на относительное положеніе группъ NH_2 и OH въ частицѣ амидооксикислотъ.

При возстановленіи продукта присоединенія азотноватой окиси къ акриловой кислотѣ получается β-амидо-α-оксипропіоновая, изъ про-

---

[1]) Tonnies, Berl. Ber. 20, 2982.
[2]) Tonnies, Berl. Ber. 11, 1511.

дукта присоединенія къ метакриловой кислотѣ β-амидо-α-оксиметилпропіоновая; продуктъ, получаемый при возстановленіи продукта присоединенія къ пропилиденуксусной кислотѣ, вѣроятно, имѣетъ подобное-же строеніе, т. е. представляетъ изъ себя β-амидо-α-оксивалеріановую кислоту. Во всякомъ случаѣ относительно первыхъ двухъ веществъ установлено съ несомнѣнностью, что у нихъ группа NH_2 и, слѣдовательно, NO_2 становится по возможности дальше отъ карбоксила. Въ этомъ и проявляется вліяніе карбоксила на относительное положеніе группъ NO_2 и OH.

Что касается до кротоновой кислоты, то, какъ я показалъ выше, при возстановленіи нитрооксимасляной кислоты получается α-амидо-β-оксимасляная кислота. Откуда слѣдуетъ, что строеніе нитрооксимасляной кислоты было слѣдующее: $CH_3CH(OH)CH(NO_2)COOH$. Это какъ бы противорѣчитъ только что выведенной законности: тутъ группа NO_2 и COOH стоятъ рядомъ, т. е. какъ бы или NO_2, или карбоксилъ потеряли свой электроотрицательный характеръ. Что за причина этого явленія, я въ настоящее время сказать не могу, но позволю себѣ указать на аналогію, замѣчаемую при присоединеніи къ непредѣльнымъ кислотамъ группъ ONO (или OH) и NO_2 съ одной стороны и іодистаго водорода съ другой.

Если дѣйствовать насыщеннымъ воднымъ растворомъ іодистаго водорода на акриловую кислоту, то получается β-іодпропіоновая кислота [1]), изъ кротоновой по преимуществу α-іодмасляная съ очень малымъ количествомъ β-іодмасляной [2]), изъ метакриловой β-іодизомасляная [3]). Такимъ образомъ, наблюдается полная аналогія между дѣйствіемъ іодистаго водорода и азотноватой окиси на непредѣльныя кислоты ряда $C_nH_{2n-2}O_2$.

Итакъ, законность, наблюдаемая при дѣйствіи азотноватой окиси на кислоты ряда акриловой кислоты можетъ быть формулирована слѣдующимъ образомъ. Присоединеніе группъ NO_2 и ONO (или OH) происходитъ совершенно такъ же, какъ и присоединеніе іода и водорода при дѣйствіи іодистаго водорода, при чемъ іоду соотвѣтствуетъ группа нитро, а водороду гидроксилъ или ONO.

При накопленіи въ частицѣ электроотрицательныхъ группъ связь съ углероднымъ скелетомъ дѣлается довольно слабой, и поэтому вещество легко подвергается такимъ измѣненіямъ, которыя приводятъ

---

[1]) Wislicenus, Lieb. Ann. 166, 1.
[2]) Hemilian, Lieb. Ann. 174, 324.
[3]) Fittig, Lieb. Ann. 188, 58.

къ уменьшенію числа электроотрицательныхъ группъ. Такъ, двугалоидокислоты легко теряютъ элементы галоидоводорода и переходятъ въ непредѣльныя кислоты, содержащія одинъ атомъ галоида, напримѣръ, αβ-дихлорпропіоновая даетъ хлоракриловую, αβ-дибромпропіоновая—β-бромакриловую, αβ-дихлормасляная—хлоркротоновую и т. д.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, кромѣ выдѣленія галоидоводорода, замѣчается потеря карбоксила; такъ, αβ-диброммасляная даетъ въ нѣкоторомъ количествѣ бромпропиленъ, изъ αβ-дибромпропіоновой при дѣйствіи спиртовой щелочи получается ацетиленъ, вѣроятно, образующійся изъ бромистаго винила, который могъ явиться первымъ продуктомъ реакціи.

Подобнымъ образомъ должны относиться и первые продукты присоединенія азотноватой окиси къ непредѣльнымъ кислотамъ: они при нѣкоторыхъ условіяхъ должны терять группу ONO и водородъ, стоящій при сосѣднемъ атомѣ углерода, при чемъ будутъ получаться непредѣльныя нитрокислоты. Если же упрощеніе частицы пойдетъ дальше, то въ результатѣ явятся непредѣльные нитроуглеводороды.

Это, дѣйствительно, наблюдали Буво и Воль [1]), которые, дѣйствуя на этильный эфиръ диметилакриловой кислоты дымящей азотной кислотой, получили при выливаніи продукта реакціи въ ледъ зеленое масло, послѣ двухъ перегонокъ подъ уменьшеннымъ давленіемъ оказавшееся нитродиметилакриловымъ эфиромъ; при возстановленіи этого продукта металлическимъ натріемъ [2]) во влажномъ эфирѣ былъ полученъ нитробутиленъ.

Но тутъ является вопросъ, былъ ли первый продуктъ дѣйствія дымящей азотной кислоты на диметилакриловый эфиръ аналогиченъ моимъ продуктамъ присоединенія азотноватой окиси. Я думаю, что они были вполнѣ одинаковы, потому что Буво и Воль, дѣйствуя дымящей азотной кислотой на кротоновоэтильный эфиръ при тѣхъ же условіяхъ, какъ и на диметилакриловоэтильный эфиръ, получили вещество, содержащее 9,28°/₀N, т. е. какъ и у меня, представляющее смѣсь эфировъ оксинитромасляной кислоты и ея азотистаго эфира.

Для $C_6H_{10}O_2NO_2OH$	нужно	7,9°/$_0$ N	Найдено
» $C_6H_{10}O_2(NO_2)_2$	»	13,9°/$_0$ N	9,28°/$_0$ N

---

[1]) Comptes Rendus 131, 687.

[2]) Bull. soc. chim. *1901*. 25, 800, 804, 910.

То же самое наблюдалось ими и для продукта дѣйствія азотной кислоты на этильный эфиръ изолауроноловой кислоты

$$\begin{array}{lcl} & CH_3-C-CH_3 & \\ CH_2 & & C-CH_3, \\ | & & \| \\ CH_2 & - & C-CO_2C_2H_5 \end{array}$$

относительно котораго они сами признаютъ, что имѣли смѣсь продуктовъ съ разнымъ количествомъ азота. Послѣднее вещество при долгомъ стояніи выдѣляетъ кристаллы, имѣющіе составъ $C_{11}H_{18}O_2NO_3H$, т. е. представляющіе изъ себя нитрооксисоединеніе.

Это обстоятельство служитъ новымъ доказательствомъ, что продукты дѣйствія дымящей азотной кислоты на непредѣльныя кислоты и продукты присоединенія къ послѣднимъ азотноватой окиси, по крайней мѣрѣ, въ первой фазѣ вполнѣ одинаковы. Это даетъ возможность надѣяться, что при дальнѣйшемъ изслѣдованіи моихъ продуктовъ присоединенія удастся перейти отъ нихъ какъ къ непредѣльнымъ нитрокислотамъ, такъ и къ непредѣльнымъ нитроуглеводородамъ.

Кромѣ этого, я считаю нужнымъ обратить вниманіе на мои продукты присоединенія съ точки зрѣнія ихъ саморазложенія. Какъ я показалъ выше, при саморазложеніи продуктовъ присоединенія азотноватой окиси къ непредѣльнымъ кислотамъ разрывъ частицы происходитъ между тѣми атомами углерода, между которыми была двойная связь, при чемъ атомы углерода, между которыми произошелъ разрывъ, переходятъ въ карбоксилъ. Такимъ образомъ, при саморазложеніи продуктовъ присоединенія получаются одноосновныя и двуосновныя кислоты. Это свойство продуктовъ присоединенія можетъ служить большимъ подспорьемъ при изученіи строенія непредѣльныхъ кислотъ, главнымъ образомъ, въ смыслѣ нахожденія мѣста двойной связи. Въ прежнее время для этой цѣли пользовались распаденіемъ кислотъ при сплавленіи ихъ съ ѣдкими щелочами, но, какъ извѣстно, оказалось, что при этихъ условіяхъ возможно перемѣщеніе двойной связи, и поэтому методъ сплавленія не можетъ считаться рѣшающимъ, другихъ же методовъ пока не имѣется. Что же касается моихъ продуктовъ присоединенія, то я не замѣчалъ, чтобы когда-нибудь окислы азота присоединялись не по мѣсту двойной связи, а разъ они присоединятся по двойной связи, то въ этомъ мѣстѣ частица соединенія будетъ менѣе прочна и тутъ разорвется. Такимъ образомъ, это распаденіе можетъ служить хорошимъ средствомъ для опредѣленія мѣста двойной связи въ непредѣльныхъ кислотахъ.

Выводы.

1) При дѣйствіи азотноватой окиси на кислоты ряда $C_nH_{2n-2}O_2$ получаются въ качествѣ первыхъ продуктовъ вещества состава $C_nH_{2n-2}O_2(ONO)(NO_2)$; въ случаяхъ, когда двойная связь находится далеко отъ карбоксила и имѣется въ частицѣ группа $CH_2{=}C<$, возможно образованіе нѣкотораго количества веществъ состава $C_nH_{2n-2}O_2(NO_2)_2$.

2) Дѣйствіе азотноватой окиси на эфиры и глицериды кислотъ $C_nH_{2n-2}O_2$ одинаково съ дѣйствіемъ на свободныя кислоты.

3) При стояніи на воздухѣ, вѣроятно, въ зависимости отъ присутствія влаги, соединенія $C_nH_{2n-2}O_2(ONO)NO_2$ переходятъ въ $C_nH_{2n-2}O_2(OH)(NO_2)$.

4) Порядокъ присоединенія къ кислотамъ $C_nH_{2n-2}O_2$ группъ ONO и NO_2 одинаковъ съ присоединеніемъ къ тѣмъ же кислотамъ іодистаго водорода; при этомъ на мѣсто, занимаемое іодомъ, помѣщается NO_2, а на мѣсто водорода ONO.

5) Саморазложеніе продуктовъ присоединенія азотноватой окиси къ непредѣльнымъ кислотамъ $C_nH_{2n-2}O_2$ можетъ служить средствомъ для сужденія о мѣстѣ двойной связи въ кислотахъ, подвергаемыхъ реакціи.

6) Хотя продуктъ дѣйствія азотноватой окиси на изокротоновую кислоту одинаковъ съ продуктомъ, получаемымъ при тѣхъ же условіяхъ изъ кротоновой кислоты, а продуктъ изъ олеиновой одинаковъ съ продуктомъ изъ элаидиновой, но послѣдовательность отдѣльныхъ стадій реакціи въ томъ и другомъ случаѣ различна.

7) Превращеніе олеиновой кислоты въ элаидиновую требуетъ нѣкотораго минимума азотноватой окиси и идетъ всегда вмѣстѣ съ образованіемъ продуктовъ присоединенія.

ЖУРНАЛЪ
РУССКАГО
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАГО
ОБЩЕСТВА

при Императорскомъ С.-Петербургскомъ Университетѣ.

Съ 1869 по 1900 годъ подъ редакціей Н. А. Меншуткина.

Томъ XXXV.

ВЫПУСКЪ 6.

Дни засѣданій Отдѣленія Химіи въ 1903 году:

9 января	10 апрѣля	2 октября
6 февраля	8 мая	6 ноября
6 марта	11 сентября	4 декабря.

Дни засѣданій Отдѣленія Физики:

14 января	15 апрѣля	14 октября
11 февраля	13 мая	11 ноября
11 марта	9 сентября	9 декабря

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Типографія В. Демакова, Вознесенскій пер. 27/3.
1903.

Условія подписки на 1903 годъ см. 4-ю стр. обложки.

ОГЛАВЛЕНІЕ

6-го выпуска.

Химическій отдѣлъ законченъ 3 іюля 1903 г.

Редакція Журнала Физико-Химическаго Общества имѣетъ честь увѣдомить, что переверстанные и брошюрованные отдѣльные оттиски статей, помѣщаемыхъ въ журналѣ, изготовляются *за счетъ авторовъ*. Желаніе о полученіи оттисковъ должно быть помѣчено *на рукописи статьи*. 50 оттисковъ статьи объемомъ въ 1 печатный листъ стоятъ 5 р. 50 к.; въ 3/4 листа 4 р. 50 к.; въ 1/2 листа 3 р. 50 к.; въ 1/4 листа 2 р. 50 к.

Согласно постановленію Отдѣленія химіи отъ 4 декабря 1897 г. отдѣльные оттиски высылаются гг. авторамъ съ наложеннымъ платежемъ.

Открыта подписка на 1903 г.

ЖУРНАЛЪ

РУССКАГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАГО ОБЩЕСТВА

при Императорскомъ С.-Петербургскомъ Университетѣ.

(ГОДЪ ТРИДЦАТЬ ПЯТЫЙ).

Годовое изданіе состоитъ изъ 9 выпусковъ отъ 7 до 8 листовъ каждый.

Цѣна съ пересылкой и доставкой восемь рублей въ годъ.

Гг. иногородныхъ подписчиковъ просятъ обращаться исключительно въ редакцію журнала по адресу: въ С.-Петербургскій Университетъ, въ химическую лабораторію. Прежніе томы журнала продаются въ редакціи по 8 руб. кромѣ XIII, XV и XVI; указатель къ томамъ I—XXX — 3 руб.

Жалоба на неполученіе какой-либо книжки журнала препровождается прямо въ редакцію съ приложеніемъ удостовѣренія мѣстной почтовой конторы въ томъ, что книжка журнала дѣйствительно не была получена конторой. По распоряженію почтоваго вѣдомства, жалобы должны быть сообщаемы редакціи никакъ не позже полученія слѣдующей книжки журнала, иначе редакція не будетъ имѣть возможности удовлетворить подписчика высылкою новаго экземпляра.

ПЛАТА ЗА ОБЪЯВЛЕНІЯ:

	Впереди текста: Въ 9 вып.	Въ 3 вып.	Въ 1 вып.		Позади текста: Въ 9 вып.	Въ 3 вып.	Въ 1 вып.
1 стр.	75 р.	30 р. — к.	12 р. — к.	1 стр.	50 р.	20 р.	8 р. — к.
$^1/_2$ »	40 »	16 » — »	6 » 50 »	$^1/_2$ »	27 »	11 »	4 » 50 »
$^1/_4$ »	22 »	8 » 50 »	3 » 50 »	$^1/_4$ »	15 »	6 »	2 » 50 »

Вкладныя по 2 коп. за лотъ (доли лота считаются за цѣлый лотъ) съ экземпляра.

Отвѣтственный редакторъ **Ал. Фаворскій.**

Journal de la société physico-chimique russe

à l'Université de St.-Pétersbourg.

Tome XXXV. № 6.

(*Pour continuation voir p. 3*).

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 063445800